Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT, BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE, BERLIN-DAHLEM · F. K. DRESCHER-KADEN, GÖTTINGEN · H. v. FICKER, WIEN · R. GRAMMEL, STUTTGART

O. HAHN, BERLIN-DAHLEM · M. HARTMANN, BERLIN-DAHLEM · F. KÖGL, UTRECHT · M. v. LAUE, BERLIN · E. v. d. PAHLEN, POTSDAM

F. SAUERBRUCH, BERLIN · H. SPEMANN, FREIBURG I. BR. · H. STILLE, BERLIN · F. v. WETTSTEIN, BERLIN-DAHLEM

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE
UND
ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG IN BERLIN W 9

HEFT 36/37 (SEITE 537—560) · 5. SEPTEMBER 1941 · 29. JAHRGANG

INHALT:

Aus den Forschungen der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Strukturchemie des Glases. Von A. DIETZEL, Berlin-Dahlem. (Mit 7 Figuren) 537

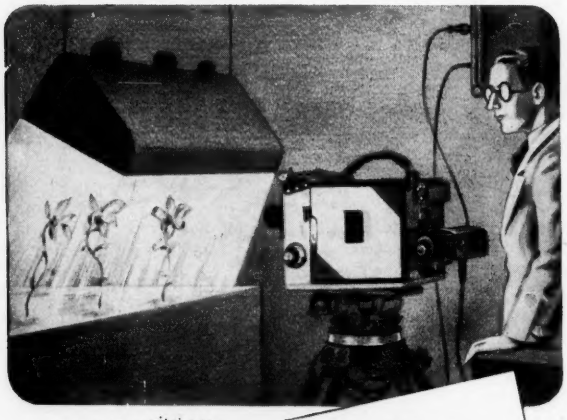
Der Fließvorgang im Stahl bei Raumtemperatur unter ruhender Belastung. Von ALFRED KRISCH, Düsseldorf. (Mit 6 Figuren) 547

Zur Frage des Erstarrens von Stahl in Gußblöcken. Von PETER BARDENHEUER und RICHARD BLECKMANN, Düsseldorf. (Mit 5 Figuren) 550

Der Einfluß von Nahrungs- und Genußmitteln auf die Leistung. Von G. LEHMANN, Dortmund 553

Eine parthenogenetische Chironomide als Wasserleitungsschädling. Von FRIEDRICH KRÜGER, Plön i. Holst. 556

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe II. Umschlagseite!



Zur Aufnahme langsamer Bewegungen
in Biologie, Bakteriologie, Botanik, Meteorologie, Physik und Chemie
den neuen
ASKANIA-ZEITRAFFER

Seine Besonderheiten:

Er ist geeignet für Atelier- und Außenaufnahmen sowie auch als Trickgerät.

Ohne Relaiskasten u. Kontaktuhr: einstellbar für Zeitraffungen von 6-96fach.

Mit Kontaktuhr: Zeitabstände einstellbar von 1/4 Sekunde bis 10 Stunden.

Für Licht- und Vorhangschaltung ist der Relaiskasten zusätzlich lieferbar.

Näheren Aufschluß gibt unsere Beschreibung Kino 78316

ASKANIA-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
BERLIN-FRIEDENAU
3785

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses:

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Zur Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des die l-Peptid- und d-Peptid-Spaltung verursachenden Enzyms. Von E. BAMANN und O. SCHIMKE 558

Experimenteller Nachweis der cis-trans-Isomerie bei Benzalaceton und Äthylstyrylketon. Von E. BARONI und H. SEIFERT. (Mit 1 Figur) 560

Reindarstellung des Isotops ^{86}Kr im Trennrohr. Von K. CLUSIUS und G. DICKEL. (Mit 1 Figur) . . 560

BEZUGSQUELLEN

GLASSPIEGEL

J. D. Möller G. m. b. H., Wedel/Holstein

Physiker

für Literaturbearbeitung und Führung einer wissenschaftlichen Kartei vom Forschungsinstitut baldmöglichst **gesucht.** Angebote unter **Za 36888** an **Ala, Berlin W 35.**

Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 4 gültig

25 Jahre Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

Herausgegeben vom Präsidenten

Max Planck

1. Band: **Handbuch.** Mit 37 Abbildungen und 2 Porträts. VIII, 202 Seiten. 1936. Gebunden RM 16.50

2. Band: **Die Naturwissenschaften.** Redigiert von **Max Hartmann.** VIII, 433 Seiten. 1936. Gebunden RM 28.50

3. Band: **Die Geisteswissenschaften.** Mit 18 Abbildungen. VIII, 397 Seiten. 1937. Gebunden RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

29. Jahrgang | 5. September 1941 | Heft 36/37

Aus den Forschungen der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Strukturchemie des Glases.

Von A. Dietzel, Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.)

Einleitung.

Das Ziel der *Kristallchemie* ist die Erforschung der Anordnung der Ionen oder Atome in Kristallgittern und die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Kristalle aus diesen ihre Eigenschaften bestimmenden Bausteinen aufgebaut sind. In ganz ähnlicher Weise ist es die Aufgabe der *Konstitutionsforschung des Glases*, brauchbare Vorstellungen von seinem „Molekular-" bzw. Ionenaufbau zu schaffen, um das Verhalten der Gläser insgesamt zu verstehen und aus solchen

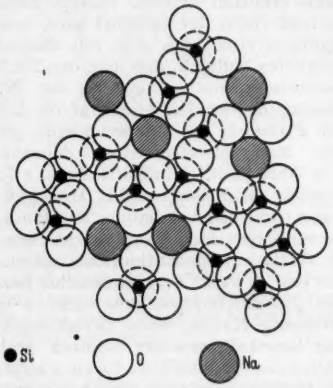


Fig. 1. Schematische Anordnung der Ionen in einem Natrium-Silikatglas. Nach B. E. Warren und A. D. Loring.

Erkenntnissen heraus Voraussagen über zu erwartende Eigenschaften noch unbekannter Gläser machen zu können.

Über Deutungen der Konstitution des Glases wurde in dieser Ztschr. zuletzt von W. Büssem und W. Weyl (1) im Zusammenhang berichtet. Die Glasstruktur wurde dabei von zwei Seiten aus, vom chemischen und vom röntgenographischen Standpunkt, betrachtet. Im ersteren Falle wurde davon ausgegangen, daß die einfachen Glasoxyde (SiO_2, B_2O_3 usw.) in zusammengesetzten Gläsern eine ähnliche Rolle wie das Wasser in den wässerigen Lösungen spielen, also Lösungsmittel sind; diese Moleküle mit Dipolcharakter oder durch Assoziation entstandene Molekülkomplexe bilden das Glasgerüst und können im nichtassoziierten Zustand, z. B. um die Kationen, *Solvathüllen* bilden [Solvatationstheorie; W. Weyl (2)]. Je nach der *Feldstärke* von eingelagerten Fremdkationen wird das Bestreben der SiO_2-Dipole, sich insbesondere bei der Abkühlung aneinanderzulagern, mehr oder weniger gestört, so daß SiO_2-Molekülkomplexe von verschiedener mittlerer Größe entstehen können. So wurde der Einfluß der verschiedenen Kationen vor allem auf die Zähigkeit und andere physikalische Eigenschaften gedeutet, ferner die Farbänderungen von Gläsern mit Farbionen. Die andere Betrachtungsweise stützte sich zunächst auf die grundsätzliche Analogie des Aufbaues der kristallisierten Silikate und entsprechender Gläser,

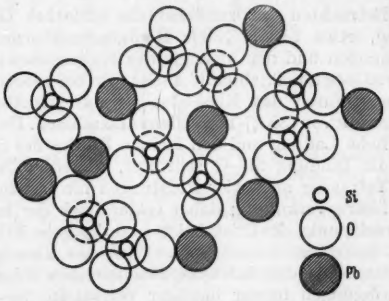


Fig. 2. Schematische Anordnung der Ionen in einem Bleisilikatglas. Nach G. I. Bair.

wie dies bereits W. A. Zachariasen (3) vermutet hatte, dann aber auch unmittelbar auf die Röntgenstrukturuntersuchungen an Gläsern; sie führten zu Bildern von der Glasstruktur, wie sie beispielsweise in Fig. 1 [Natron-Silikatglas nach B. E. Warren und A. D. Loring (4)] und Fig. 2 [Bleisilikatglas nach G. J. Bair (5)] dargestellt sind.

Demnach hat man sich auch bei den Gläsern als das Bauelement die [SiO_4]-Gruppen vorzustellen, die entweder unmittelbar oder über ein Kation miteinander verknüpft sind; der Unterschied gegenüber den kristallisierten Silikaten besteht im wesentlichen nur darin, daß die in Kristallen vorhandene *Regelmäßigkeit* der Anordnung im Glas fehlt.

Die beiden Deutungen der „Glaskonstitution" unterscheiden sich dadurch, daß nach der letzteren Ansicht die zusammenhaltenden Kräfte die *Anziehungskräfte zwischen Ionen* sind; im anderen Falle dagegen wird das Glasgerüst nur durch

Dipolkräfte zusammengehalten. Es darf heute als ziemlich gesichert gelten, daß in glasigen Silikaten im wesentlichen *Ionenbindungen* vorliegen; hierfür sprechen vor allem die Festigkeitseigenschaften sowie die hohe Zähigkeit, z. B. von Kieselglas, auch bei hohen Temperaturen, was auf sehr starke Bindungskräfte der Bausteine hindeutet; und diese sind zweifellos bei der Ionenbindung größer als bei Dipolen.

Durch die bisherigen Strukturuntersuchungen an Gläsern und kristallisierten Silikaten ist die Brücke geschlagen, die diese beiden grundsätzlich ähnlich gebauten Körperklassen miteinander verbindet. Es ist nun die Frage, inwieweit sich einerseits auch allgemeine *kristallchemische* Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten auf Gläser übertragen und andererseits die chemischen und physikalischen Erscheinungen aus einer solchen Anschauung heraus deuten lassen. Eine derartige Synthese der Auffassungen führt zur *Strukturchemie des Glases*. Die folgenden Ausführungen mögen einige Ansatzpunkte in dieser Richtung aufzeigen.

Ordnung der Kationen hinsichtlich ihrer Wirkung auf ein einfaches Glasoxyd.

Betrachten wir zunächst ein einfaches Glasoxyd, etwa SiO_2. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen und der Analogie des Kieselglases zum kristallisierten Cristobalit haben wir bei niedrigen Temperaturen das Kieselglas als unregelmäßiges Netzwerk von $[SiO_4]$-Tetraedern aufzufassen. Durch die hohe Ladung und den kleinen Radius des Si^{4+} ist die Bindung Si—O sehr fest, außerdem sind die Tetraeder nach vier Richtungen hin mit ihren Nachbarn verknüpft; daher erklärt sich der hohe Schmelzpunkt des Cristobalits und die hohe Zähigkeit des reinen Kieselglases. Wird das Kieselglas erhitzt, so werden durch die zunehmenden Wärmeschwingungen immer häufiger vereinzelte Si—O-Bindungen vorübergehend aufreißen; das Glas wird zähflüssig. Das Kristallisationsvermögen einer solchen unterkühlten Schmelze ist gering, da kleine bewegliche Bausteine, die sich in ein Gitter einordnen könnten, fehlen.

Schmilzt man in ein SiO_2-Glas ein fremdes Oxyd ein, so erhält man unter geeigneten Voraussetzungen ein binäres Glas. Die Frage ist, wie dieses Oxyd bzw. dessen Kation in die Glasstruktur eingebaut wird und welche Wirkung es damit auf die Eigenschaften des Glases ausübt. Schematisch ist die Art des Einbaues in den Fig. 1 und 2 gezeigt: das Fremdkation scheint in den Hohlräumen zwischen den $[SiO_4]$-Tetraedern eingelagert zu sein. Diese Ausdrucksweise sagt aber noch zu wenig. Ähnlich wie Si^{4+} die tetraederförmige Baugruppe $[SiO_4]$ bildet, hat *jedes* eingeführte Kation das *Bestreben*, sich mit einer seinem Radius und seiner Ladung entsprechenden Anzahl von Anionen O^{2-} zu umgeben und eine Baugruppe $[RO_n]$ zu bilden. Welcher Art diese im Idealfall sein würde, lehrt uns die Kristallchemie. Welche Eigenschaften, insbesondere welche Beständigkeit diese Gruppe hat, sei im folgenden kurz betrachtet.

Ein Maß für die Beständigkeit einer Baugruppe bzw. eines *Kristalls* mit dieser Baugruppe ist die *Gitterenergie*

$$U = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{a} \cdot A \cdot N,$$

wobei n der BORNsche Abstoßungskoeffizient, z die Wertigkeiten von Kation und Anion, a deren Abstand, e die Elementarladung, A die MADELUNGsche Konstante für das betreffende Gitter und N die Zahl der Ionen pro Gramm-Molekül ist. Analoge Bindungsenergien müßte man also auch für *Gläser* berechnen, um tieferen Einblick in den Bindungsmechanismus zu erhalten. Freilich fehlen uns hierzu vorläufig noch die „MADELUNGschen Konstanten"; diese würden bei Gläsern mit ihrer unregelmäßigen Struktur sich wahrscheinlich aus statistischen Mittelwerten für die Lage und Abstände der Ionen errechnen lassen — wenn die Struktur der Gläser genügend bekannt wäre. Im Gegensatz zu den Kristallen müßte dabei für jedes Glas eine andere Konstante ermittelt werden. Solange diese Rechnungen noch nicht durchgeführt sind, lassen sich die Bindungsverhältnisse nur roh überschlagen, am einfachsten dadurch, daß man den Einfluß der Nachbarionen vernachlässigt. So hat W. WEYL die Auswirkung der Kationen auf die Zähigkeit mit der *Feldstärke* in Zusammenhang gebracht, worunter man im allgemeinen den Ausdruck $z \cdot e/r^2$ (z Wertigkeit, e Einheitsladung, r Ionenradius) versteht. K. ENDELL und H. HELLBRÜGGE (6) gingen von derselben Anschauung aus, fanden dann aber geradlinige Beziehungen zwischen $\log \eta$ und $1/r$ für konstante Kationenwertigkeit. B. E. WARREN und A. PINCUS (7) fanden eine Beziehung zwischen Entmischungsneigung und $z \cdot e/r$ für das betreffende Kation. Diese Beziehungen gelten aber nur innerhalb gewisser Grenzen (meist nur für Alkalien und Erdalkalien). Zu einer allgemeiner gültigen Beziehung gelangt man bei Betrachtung der *Feldstärke des Kations im Abstand des Anions* ($z \cdot e/a^2$) oder der *Anziehungskräfte* zwischen Kation und Anion $\left(\frac{z_1 \; z_2 \cdot e^2}{a^2}\right)$, zwei Größen, die sich bei Oxyden nur um einen konstanten Faktor $z_2 \cdot e$, d. i. also (wegen des zweiwertigen Sauerstoffs) $= 2e$, unterscheiden[1]).

Ordnet man die Kationen im Sinne steigender Anziehungskräfte zwischen R—O (oder Feldstärke), so erhält man die in Tabelle 1 eingetragenen Werte, wobei der Einfachheit halber der konstante Faktor e (Ladung) weggelassen wurde, so daß also diese Zahlen nur die Bedeutung von Ordnungsnummern haben.

Diese Tabelle gibt einen recht guten Überblick über das Verhalten der Kationen im Glas. Sie beginnt mit den Basenbildnern (Alkalien, Erd-

[1]) Daneben spielt die Feldstärke *im Abstand r* bei Betrachtungen der *Polarisation* noch eine Rolle (s. später).

Tabelle 1. Anziehungskräfte $2z/a^2$ zwischen Kationen und Sauerstoffionen, und Feldstärken z/r^2 von Kationen (z = Wertigkeit).

Element	Wertigkeit	Koord. Zahl	Radius r	R-O-Abstand a	Anziehungskräfte	Verbindungen des entspr. Oxyds mit SiO_2	Feldstärke im Abstand r	Element	Wertigkeit	Koord. Zahl	Radius r	R-O-Abstand a	Anziehungskräfte	Verbindungen des entspr. Oxyds mit SiO_2	Feldstärke im Abstand r
Cs	1	8	1,71	3,03	0,22		0,34	Be	2	4	0,31	1,63	1,51	1[2])	20,8
Rb	1	8	1,55	2,87	0,24		0,42	Zr	4	8	0,95	2,27	1,55	1	4,5
K	1	8	1,39	2,71	0,27	3	0,52	*Fe*	3	6	0,67	1,99	1,52	o	6,7
Ag	1	8	1,18	2,50	0,32		0,73			4	0,63	1,95	1,57		7,5
Na	1	12	1,10	2,42	0,35		0,83	*Cr*	3	6	0,64	1,96	1,6	o	7,3
		6	0,98	2,30	0,38	2, *i*[1])	1,04	Al	3	6	0,57	1,89	1,69	*i*	9,2
		4	0,92	2,24	0,40		1,18			4	0,54	1,86	1,74		10,3
Cu	1	6	0,96	2,28	0,38		1,65	*Sn*	4	6	0,74	2,06	1,89	o	7,3
Li	1	6	0,78	2,10	0,45	1, *ii*	1,65	Ti	4	6	0,64	1,96	2,08	o	9,8
Ba	2	8	1,49	2,81	0,51	3, *i*	0,91	U	6	6	0,8	2,15	2,6		9,4
Pb	2	8	1,42	2,74	0,53	2, *i*	1,0	*Sb*	5	6	0,62	1,94	2,66		13
Sr	2	8	1,32	2,64	0,58	2	1,15	*Ge*	4	4	0,42	1,74	2,65		23
Ca	2	8	1,10	2,42	0,69	2, *i*	1,67	B	3	4	0,18	1,50	2,66		92
Cd	2	6	1,03	2,35	0,73	2	1,89			3	0,17	1,36	3,22		104
		4	0,97	2,29	0,77		2,14	V	5	6	0,59	1,91	2,74		15
Mn	2	6	0,91	2,23	0,81	1, *ii* (?)	2,42	Si	4	4	0,37	1,60	3,14		29
Fe	2	6	0,83	2,15	0,87	1	2,90	Mo	6	6	0,62	1,94	3,2		16
Co	2	6	0,82	2,14	0,88		3,0			4	0,59	1,91	3,3		17
		4	0,78	2,10	0,91		3,3	*As*	5	4	0,44	1,76	3,2		26
Cu	2	6	0,8	2,1	0,91		3,1	P	5	4	0,32	1,54	4,3		49
Zn	2	4	0,78	2,10	0,91	1	3,3	Cr	6	6	0,35	1,61	4,7		49
Ni	2	6	0,78	2,10	0,91		3,3			4	0,32	1,53	5,2		59
		4	0,73	2,05	0,95		3,8	S	6	6	0,35	1,45	5,7		49
Mg	2	6	0,78	2,10	0,91	1, *i*	3,3			4	0,32	1,38	6,3		59
		4	0,73	2,05	0,95		3,8								
Ce	3	8	1,22	2,54	0,94		2,0	C	4	3	0,13	1,23	5,3		238
Ce	4	8	1,06	2,38	1,41		3,6	N	5	3	0,10	1,17	7,4		500

Die Ionenradien r sind an Hand der GOLDSCHMIDTschen Werte unter Berücksichtigung der ZACHARIASENschen Korrektur bei Änderung der Koordinationszahl berechnet. Die R-O-Abstände bei den Kationen mit hoher Feldstärke sind aus Kristallgittermessungen entnommen bzw. nach ZACHARIASEN aus den univalenten Radien berechnet und daher nicht gleich $r_K + 1{,}32$ Å. Siehe z. B. O. HASSEL, Kristallchemie, Verlag Th. Steinkopff 1934.

Die kursiv gedruckten edelgas*un*ähnlichen Kationen der Nebenreihen des Periodischen Systems sind hier formal ebenfalls nach ihren $2z/a^2$-Werten eingereiht; will man sie mit den Kationen der Hauptreihen vergleichen, so müßte man ihnen wegen des höheren Polarisationsvermögens eine etwas höhere Feldstärke zuordnen, als es dem Wert z/a^2 entspricht.

alkalien), es folgen die amphoteren Elemente (etwa ab Co), die als Kationen, aber auch als komplexe Anionen auftreten können (ausgeprägt bei Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Be^{2+}); dann reihen sich die schwachen Säurebildner (Zr^{4+}, Fe^{3+} usw.) an, schließlich die starken Anionenbildner (etwa ab Sb^{5+}). Die Reihenfolge der Kationen nach Tabelle 1 stimmt auch überein mit der von W. WEYL für die Alkalien und der von ENDELL und HELLBRÜGGE auch für die Erdalkalien angegebenen Reihenfolge im Sinne einer zunehmend verflüssigenden Wirkung auf SiO_2-Glas. Es sei bemerkt, daß sich die Reihenfolge ändern würde, wenn man die Feldstärke $z \cdot e/r^2$ (anstatt $z \cdot e/a^2$) zugrunde legen würde (vgl. letzte Spalte). Auf diese Tabelle werden wir im folgenden wiederholt zurückgreifen.

[1]) Nach F. C. KRACEK (8); nach J. LÖFFLER (9) gibt es 4 kongruent schmelzende Verbindungen.

[2]) Nach F. MACHATSCHKI (10) scheint der Phenakit $2\,BeO \cdot SiO_2$ inkongruent zu schmelzen.

Koordinationszahl. Entmischungsneigung.

Wenn eines der obigen Kationen in Form seines Oxyds in SiO_2-Glas eingeschmolzen wird, so haben die *beiden* Kationen R^{n+} und Si^{4+} das Bestreben, sich mit sinkender Temperatur immer fester mit O^{2-} zu koordinieren. Da im allgemeinen die Anziehungskräfte Si—O stärker sein werden, als die zwischen dem eingeführten Kation R und O, so werden also im wesentlichen die $[SiO_4]$-Tetraeder die Struktur zu bestimmen suchen. Dies ist um so ausgeprägter, je „schwächer" das Kation R ist. Die Folge ist, daß die Koordinationszahl von Sauerstoffionen um ein „schwaches" Kation in weiten Grenzen schwanken kann, während sie bei „starken" Kationen verhältnismäßig gleich bleibt. Wir können diese Verhältnisse an *kristallisierten* Verbindungen gut bestätigt finden. So hat z. B. Na^+ Koordinationszahlen zwischen 4 und 12 (4 in Na_2O, 8 in Analcim, 12 im Carnegieit) oder Ba^{2+} solche zwischen 6 und 12 (6 in BaO, 8 in $BaWO_4$, 12 in $BaTiO_3$); Mg^{2+} hat nur noch

4 und 6, Ti^{4+} nur 6[1]). Ähnlich haben wir uns vorzustellen, daß auch im *Glas* bei den „schwachen" Kationen die Koordinationszahl stark schwanken kann und die Sauerstoffionen keineswegs regelmäßig um ein solches Kation angeordnet sein werden (s. Fig. 1 und 2)[2]). Solche Kationen bzw. ihre Oxyde ergeben z. B. mit SiO_2 *homogene* Gläser, die nicht zu einer Entmischung neigen. Dies ist der Fall z. B. bei K^+, Na^+, Li^+, Ba^{++}, Pb^{++}. Die Verhältnisse werden sich ändern beim Übergang zu Kationen mit höheren Bindungskräften: diese Ionen werden bestrebt sein, die Sauerstoffionen in ähnlicher Weise auch im Glas um sich zu gruppieren, wie wir dies von den kristallisierten Verbindungen her kennen. Nun ist es aber dann in der Regel nicht möglich, daß sich die vorhandenen Sauerstoffionen sowohl um Si^{4+} in einer bestimmten Weise koordinieren als auch um das Fremdkation: es kommt dann zunächst zur Entmischung der Schmelze in *2 flüssige Phasen*, wie dies bei den Erdalkalien von SrO ab der Fall ist. Bei Kationen mit noch stärkeren Bindungskräften kommt es dann zur Entmischung in die *beiden Komponenten*; in den betreffenden Systemen liegt gewöhnlich das Eutektikum nahe an der SiO_2-Seite [Typus Al_2O_3 (6%), TiO_2 (10%) usw.]. Diese Entmischungsneigung können wir in steigendem Maße verfolgen, wenn wir die Kationen in Tabelle 1 im Sinne steigender Bindungskräfte betrachten.

Es gibt jedoch auch Kationen mit starken Bindungskräften, die dem Si^{4+} hinsichtlich Koordinationszahl (3—4) *und* Wertigkeit (3—5) so weitgehend nahestehen, daß sie das Silicium strukturmäßig ersetzen können; hier bietet es also keine Schwierigkeiten, daß *beide* „verwandten" Kationen sich gleichmäßig mit Sauerstoffionen koordinieren. So können also aus SiO_2 und GeO_2, B_2O_3, P_2O_5 homogene Gläser entstehen (nicht aber z. B. mit BeO, SO_3 u. dgl.)[3]).

Es ist nun interessant, die Silikatsysteme mit den entsprechenden Borat- und Phosphatsystemen zu vergleichen, in denen also die Bindungskräfte B—O bzw. P—O einmal kleiner, zum anderen aber größer sind als die von Si—O. Ein strenger Vergleich ist allerdings wegen des gleichzeitigen Wechsels der Wertigkeit nicht zulässig; immerhin sieht man, daß im B_2O_3-System die Entmischung bereits bei BaO beginnt, bei P_2O_5 dagegen erst hinter MgO (mit SiO_2 bei SrO). Der relative Unterschied in den Anziehungskräften $2z/a^2$ zwischen B—Ba, Si—Sr und P—Zr ist bemerkenswerterweise größenordnungsmäßig ähnlich. Ein Vergleich von SiO_2 mit GeO_2 würde weitere Aufschlüsse geben.

Auch folgende Erscheinung läßt sich an Hand der Tabelle verstehen. Gibt man z. B. Alkali als dritte Komponente zu einer Schmelze von SiO_2 und RO, so beobachtet man, daß einige Prozent Alkali genügen, um die Mischungslücke bei den „mittleren" Kationen (Sr bis etwa Mg) zu schließen; es entstehen dann homogene Gläser, weil nunmehr die schwachen Alkaliionen den stärkeren Kationen die Koordination ermöglichen. Gehen wir aber zu den Kationen mit noch größeren Bindungskräften über (Ce, Zr, Sn, Ti, Sb), so beobachten wir, daß wenigstens bei niederen Temperaturen und mäßigen Alkalizusätzen (10—15%) nun wieder Entmischungen auftreten: die obigen Elemente bilden deshalb in Form ihrer Oxyde die technischen *Trübungsmittel* für Emails und Glasuren. Aber auch die anderen in Tabelle 1 zwischen obigen Elementen stehenden *farbigen* Ionen (Fe, Cr, U) zeigen deutliche Entmischungsneigung: besonders in alkaliarmen Gläsern entstehen leicht „schwarze Punkte" von Cr_2O_3, ungelöste Uranate dienen als Farbkörper in Glasuren. Fe_2O_3 scheidet sich in der Regel nicht aus, weil es unter Sauerstoffabgabe in Fe^{2+} übergeht; jedoch lassen sich auch mit Fe_2O_3 in alkaliarmen Boratgläsern bei niederen Temperaturen (800—900°) gelbliche, getrübte Schmelzen herstellen. Daß diese Ausscheidungen (Trübungen) insbesondere bei niedrigen Temperaturen auftreten, liegt daran, daß ja mit sinkender Temperatur die Vernetzung der $[SiO_4]$-Gruppen und damit die Neigung zur Entmischung stetig zunimmt.

Verbindungsbildung.

Die Betrachtungen über die Koordinationsmöglichkeiten und Entmischungsneigung in Gläsern lassen sich erweitern durch Einbeziehung der bis jetzt bekannten *kristallisierten Verbindungen* zwischen SiO_2 und RO. Es leuchtet ein, daß aus obigen Gründen gerade bei den „schwachen" Kationen ausgesprochene Neigung zur Verbindungsbildung vorliegt; sie muß mit steigenden Bindungskräften ebenso abnehmen wie die Mischbarkeit im Glas. In Tabelle 1 ist die Zahl der bekannten Verbindungen mit SiO_2 eingetragen (*i* bedeutet *eine* inkongruent schmelzende Verbindung). Wie man sieht, stimmen die Tatsachen mit dieser Deutung recht befriedigend überein; die Verbindungsbildung nimmt mit steigenden Bindungskräften R—O im allgemeinen ab.

Zähigkeitserscheinungen.

Die Zähigkeit von Glasschmelzen gibt wertvolle Hinweise auf die Konstitution, im besonderen auf den „Vernetzungsgrad" der $[SiO_4]$-Tetraeder[1]). In einer systematischen Untersuchung haben

[1]) Wenn das Verhältnis der Ionenradien bei einem Oxyd in der Nähe der Grenzwerte für die Koordinationszahlen liegt, so kann natürlich auch bei Kationen mit hoher Feldstärke ein Wechsel der Koordinationszahl vorkommen (Al^{3+}, B^{3+}, S^{6+}, Cr^{6+} usw.), aber dann kennt man auch nur diese beiden Koordinationszahlen.

[2]) Diese unregelmäßige Anordnung folgerten bereits R. TOMASCHEK u. O. DEUTSCHBEIN [Glastechn. Ber. 16, 155 (1938)] aus Fluoreszenzmessungen an europiumhaltigen Gläsern.

[3]) Auf Al_2O_3 wird später zurückgegriffen.

[1]) Es sei besonders auf die Arbeit von E. SEDDON [J. Soc. Glass Techn. 23, 36 (1939)] verwiesen, der für zahlreiche einfache und komplexe Silikat- und Boratgläser eine Größe für den Vernetzungsgrad berechnete.

K. ENDELL und H. HELLBRÜGGE (6) den Einfluß verschiedener Kationen auf die Zähigkeit einiger Glastypen an Hand des Ionenradius und der Wertigkeit gedeutet. Demnach sinkt die Zähigkeit bei einer bestimmten (hohen) Temperatur 1. mit steigender Zahl an eingeführten Kationen; 2. je kleiner der Radius, 3. je höher die Wertigkeit des Kations, 4. je größer die Wertigkeit des Kations im Anionenkomplex ist. — Die Zahl der Kationen ist maßgebend für die Zahl der *Trennstellen* von Si—O—Si-Bindungen, zwischen die das Fremdkation eingelagert wird; auch die *Wertigkeit* beeinflußt nach einer schematischen Darstellung (Fig. 3) die Trennstellenzahl und damit die Beweglichkeit. Der *Ionenradius* soll sich dadurch auswirken, daß kleine Kationen eine Zwischenstellung zwischen den getrennten Tetraedern einnehmen (Fig. 4), und so (durch ihre Abstoßung) auflockernd wirken, während große Kationen eine seitliche Lage einnehmen und deshalb weniger auflockernd wirken sollen. Nun ist aber eine Lagerung der Kationen nach der Fig. 4a gerade bei Ionen mit kleinem Ionenradius und damit hoher Feldstärke aus elektrostatischen Gründen nicht gut denkbar. An Hand der obigen Vorstellungen sind die Einflüsse von Wertigkeit und Radius eines Kations leichter zu deuten. Entsprechend Tabelle 1 haben wir in den Bindungskräften (oder Feldstärken im Abstand a) ein Maß für die Wirkung eines Kations auf die Zähigkeit,

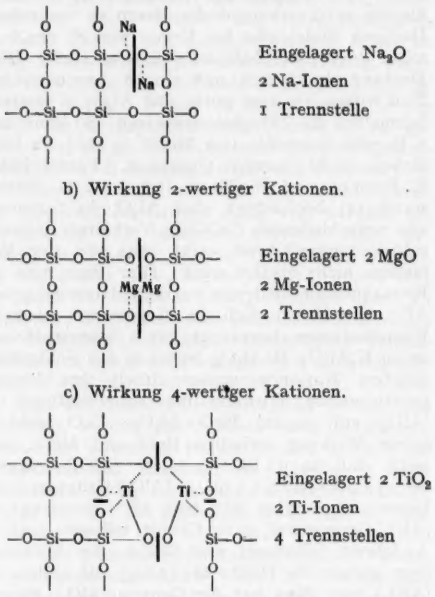


Fig. 3. Wirkung von Oxyden mit Kationen verschiedener Wertigkeit auf die Zähigkeit des Glases. Nach K. ENDELL und H. HELLBRÜGGE. Je höher die Wertigkeit des Kations, um so höher die Trennstellenzahl im SiO_4-Netzwerk.

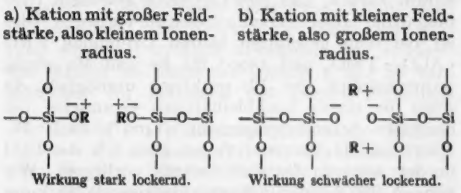


Fig. 4. Einfluß des Ionenradius eines Kations auf die Zähigkeit eines Glases. Nach K. ENDELL und H. HELLBRÜGGE.

sprechend Tabelle 1 haben wir in den Bindungskräften (oder Feldstärken im Abstand a) ein Maß für die Wirkung eines Kations auf die Zähigkeit, das sowohl die Wertigkeit als auch den Radius berücksichtigt. Je stärker diese Kräfte sind, um so höher ist das Bestreben des Kations, sich mit O-Ionen zu koordinieren unter gleichzeitiger Aufspaltung benachbarter Si—O—Si-Bindungen. Diese Wirkung läßt sich auch als *Kontrapolarisation* auffassen: ähnlich wie der $[TiO_6]$-Komplex in den kristallisierten Metatitanaten $RTiO_3$ beim Übergang von Ca zu Mg aufgeweitet, ja praktisch gesprengt wird, so findet unter dem Einfluß erhöhter Wärmeschwingungen eine leichtere Aufspaltung der $[SiO_4]$-Tetraeder und damit des Netzwerkes statt, wenn starke Fremdionen vorhanden sind.

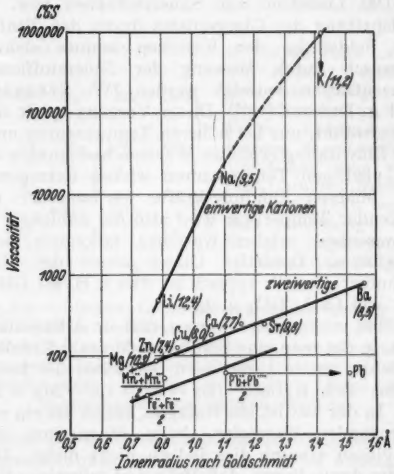


Fig. 5. Zähigkeit von Gläsern der Zusammensetzung $2\,RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$ bei 1500° und etwa gleicher Ionenkonzentration in Prozent R (in Klammern angegeben). Nach K. ENDELL u. H. HELLBRÜGGE.

Daß man mit derartigen Überlegungen unter Einbeziehung der *Polarisation* auf dem richtigen Wege ist, zeigt z. B. das Verhalten der *Elemente der Nebengruppen* des Periodischen Systems, die bekanntlich besonders stark polarisierend wirken

ENDELL und HELLBRÜGGE fanden für Fe-, Mn- und Pb-Oxyde eine größere Zähigkeitserniedrigung als für MgO, CaO, BaO (Fig. 5). Sie führten dies darauf zurück, daß jene Oxyde in gewissem Umfang in der höheren Oxydationsstufe vorliegen. Dies ist bei dem gewählten sauren Grundglas $2\,RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$ und 1500° für Fe und Mn wenig wahrscheinlich, bei Pb praktisch unmöglich, da sogar in einem hochbleihaltigen Grundglas bei normaler Schmelztemperatur (1400°) nach W. WEYL und H. MÖTTIG (11) nur etwa 6% des PbO in der höheren Oxydationsstufe vorliegen. Wir können aber diese zähigkeitserniedrigende Wirkung viel zwangloser durch die *besonders stark kontrapolarisierende Wirkung* dieser Kationen auf die O-Ionen der $[SiO_4]$-Tetraeder erklären; mit anderen Worten, für die Feldstärke dieser Ionen ist ein Wert einzusetzen, der einem kleineren Ionenabstand R—O entspricht, also ein Zwischenwert zwischen $z \cdot e/a^2$ und $z \cdot e/r^2$. Es wäre zu erwarten, daß dies auch für ZnO und CuO gilt; im letzteren Falle könnte ein Gemisch von Cu^+ und Cu^{2+} vorgelegen haben, die Werte für Zn^{2+} wären noch nachzuprüfen.

Das Losreißen von Sauerstoffionen bzw. die Aufspaltung des Glasgerüstes durch den Einfluß der Feldstärke der Kationen konnte elektrochemisch durch Messung der Sauerstoffionenkonzentration verfolgt werden [W. STEGMAIER und A. DIETZEL (12)]. Dieser Vorgang spielt sich, wie erwähnt, nur bei höheren Temperaturen unter der Einwirkung erhöhter Wärmeschwingungen ab. Bei niedrigen Temperaturen wirken naturgemäß die höheren Bindungskräfte *verfestigend*; mit sinkender Temperatur wird also die Zähigkeit bei Anwesenheit solcher Kationen besonders rasch zunehmen. Derartige Gläser nennt der Glastechniker „kurz"; typisch ist dies z. B. für Gläser mit viel CaO, TiO_2 u. dgl.

Man müßte nun erwarten, daß ein Alkalisilikatglas, in das man eine bestimmte Molzahl Erdalkali einführt, um so *kürzer* wird, je kleiner der Ionenradius des Kations ($Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Mg \rightarrow Be$) ist. In der Tat ist ein Kalkglas kürzer als ein entsprechendes Barytglas, beim Magnesium und Beryllium stimmt dies jedoch nicht mehr. Dies dürfte daran liegen, daß Be^{2+} und teilweise offenbar auch Mg^{2+} (bei Anwesenheit von Alkali) im Gegensatz zu Ca^{2+} usw. in *Vierer*koordination vorliegen und (ähnlich wie Al^{3+}) in das Netzwerk einzutreten vermögen. Nur so ist auch die erhöhte Zähigkeit von Gläsern mit 15—20% BeO (trotz der hohen Feldstärke von Be^{2+}!) zu erklären; Mg liegt wahrscheinlich teils als $[MgO_6]$, teils als $[MgO_4]$ vor, die Wirkung auf die Zähigkeit steht also zwischen der von Ca und Be. Strukturbestimmungen an kristallisierten Natron-Magnesium-Silikaten könnten hier weitere Klarheit bringen.

Wirkung von B_2O_3 und Al_2O_3 auf die Zähigkeit.

Das verschiedene Verhalten von B_2O_3 und Al_2O_3 ist ebenso auffallend wie eigenartig. B_2O_3 *erniedrigt*, wie bekannt, die Zähigkeit in gewöhnlichen Gläsern stark, während Al_2O_3 sie in der Regel stark erhöht, in gewissen Fällen aber erniedrigt. Auch diese Frage untersuchten ENDELL und HELLBRÜGGE im Rahmen ihrer obengenannten Arbeit. Soweit Tonerde das Glas *zäher* macht, beruht dies darauf, daß die $[AlO_4]$-Gruppe (ähnlich wie BeO_4) $[SiO_4]$ zu ersetzen vermag; Al^{3+} wirkt also nicht wie die anderen Kationen (Na^+ usw.) als Base, sondern geht in den *Anionenkomplex* ein, wo es *verknüpfend*, nicht trennend wirkt. Hinzu kommt, daß wegen der Dreiwertigkeit des Al^{3+} das O/Si- bzw. O/Si+Al-Verhältnis im Netzwerk kleiner wird, während die Basen es vergrößern. Dadurch findet also bei Ersatz von Si durch Al sogar noch eine *Zähigkeitserhöhung* statt. Diese Deutung deckt sich mit obigen Anschauungen. Nun wissen wir aber auch, daß Al_2O_3 in gewissen Schmelzen die Zähigkeit *erniedrigt*. So kann man z. B. eine Schmelze von Mullit ($3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) gießen, nicht dagegen Quarzglas. Ferner haben K. ENDELL und R. KLEY (13) bzw. G. BRINKMANN (14) beobachtet, daß Al_2O_3 in Schlacken von verschiedenem CaO/SiO_2-Verhältnis teilweise zähigkeits*vermindernd* wirkt, was von den Verfassern nicht erklärt wird. Hier kann uns die Kristallchemie wiederum wertvolle Hinweise geben. Al^{3+} koordiniert sich in Gegenwart *schwacher* Fremdkationen bevorzugt mit 4 Sauerstoffionen, so im $K_2Al_2O_4$, $BaAl_2O_4$, ferner in den Feldspäten. *Stärkere* Kationen weiten durch ihre kontrapolarisierende Wirkung die Sauerstoffhülle zu $[AlO_6]$ auf, so im $MgO \cdot Al_2O_3$. CaO steht in seiner Wirkung zwischen BaO und MgO; man weiß, daß im $12\,CaO \cdot 7\,Al_2O_3$ $[AlO_4]$-Gruppen, im $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ $[AlO_6]$-Gruppen vorliegen. Gegenüber Si^{4+} tritt Al^{3+} bevorzugt als $[AlO_6]$-Gruppe auf, so im Cyanit, teilweise auch im Andalusit, Sillimanit und Mullit. Im Sillimanit liegt gerade die Hälfte als $[AlO_6]$, die andere als $[AlO_4]$ vor. Nun hat die Gruppe $[AlO_6]$ Basen-, das dichter gepackte $[AlO_4]$ Säurecharakter; Cyanit ist also formal ein Aluminium-Silikat, ein Feldspat ein Alumo-Silikat, Sillimanit gewissermaßen ein Aluminium-Alumo-Silikat. Als Base macht auch Al^{3+} eine Schmelze dünnflüssiger, als Säure dagegen (s. oben) zähflüssiger. Wir können also aus der Wirkung der Tonerde auf die Zähigkeit Rückschlüsse auf die vermutliche mittlere Koordination des Al^{3+} ziehen und umgekehrt. In kalkreichen Schmelzen haben wir entsprechend den oben angeführten Calcium-Aluminaten teils $[AlO_4]$, teils $[AlO_6]$, anzunehmen.

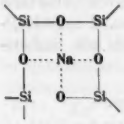
Wenn wir nun von Al_2O_3 zu B_2O_3 übergehen, so könnte man voraussetzen, daß auch B_2O_3 in den Anionenkomplex eingeht unter genau denselben Erscheinungen (Zähigkeitserhöhung) wie bei Al_2O_3. Nun sieht man aber bereits an entsprechenden kristallisierten Verbindungen, daß in den Borosilikaten die Gruppe $[BO_4]$ das $[SiO_4]$ nicht so genau zu ersetzen vermag wie $[AlO_4]$. Zwar ist z. B. der Danburit $Ca(B_2Si_2O_8)$ formal chemisch gleich zu-

sammengesetzt wie der Anorthit $Ca(Al_2Si_2O_8)$, aber es sind doch kleine strukturelle Unterschiede vorhanden, die eine verschiedene Gittersymmetrie bedingen. Ebenso bestehen Unterschiede im Ultrarotspektrum zwischen der $[SiO_4]$- und $[BO_4]$-, nicht aber der $[AlO_4]$-Gruppe (s. besonders CL. SCHAEFER, F. MATOSSI und K. WIRTZ (15)]. Al steht dem Si also merklich näher als B.

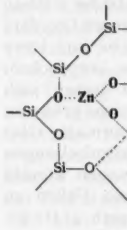
Um die unterschiedliche Wirkung von B^{3+} gegenüber Al^{3+} besser zu verstehen, sei an folgendes angeknüpft. In Al_2O_3 liegt das Al^{3+} als $[AlO_4]$-Gruppe vor; beim Hinzutreten von *schwachen* Kationen (K^+) entsteht die *dichtere* $[AlO_4]$-Konfiguration. B_2O_3 besteht aus $[BO_3]$-Dreiecken, die beim Zutritt von mäßigen Mengen Alkali in $[BO_4]$-Tetraeder, also eine *lockerere* Packung, übergehen (mittlere B—O-Abstände in $[BO_3]$ 1,36 Å, in $[BO_4]$ 1,5 Å). B und Al zeigen somit bereits hierin ein entgegengesetztes Verhalten, Al gehorcht den in der Kristallchemie üblichen Gesetzmäßigkeiten, B dagegen verhält sich wie etwa C^{4+}, N^{5+} oder auch As^{5+} oder Sb^{3+}: im Molekülgitter des CO_2 liegt die Gruppe $[CO_3]$ vor, sie geht bei Einwirkung von basischen Oxyden unter *Erhöhung* der Koordination in $[CO_3]$-Gruppen über. Im As_2O_3 oder As_2S_3 liegen $[AsX_3]$-Gruppen vor; sie gehen mit Alkali in $[AsX_4]$-Gruppen über. In all diesen Fällen ist die *hohe polarisierende Wirkung* des Zentralions für diese Erscheinung verantwortlich zu machen. Dadurch wird aber der Abstand R—O zum Teil erheblich kleiner, als man ihn aus den Ionenradien errechnen würde, und außerdem werden die O-Ionen stark deformiert. In solchen extremen Fällen scheint deshalb die Feldstärke der Kationen *im Abstand r* mehr auszusagen als die im Abstand *a*. Tabelle 1 zeigt, daß in der Tat die Feldstärke $z \cdot e/r^2$ für B^{3+} unmittelbar hinter C^{4+} folgt; seine Feldstärke und damit sein polarisierender Einfluß auf die O-Ionen ist größer als selbst bei P^{5+} oder S^{6+}! So gilt hier ähnliches wie oben im Falle des Pb^{2+} besprochen, das ja auch wegen seines hohen Polarisationsvermögens ungewöhnlich verflüssigend wirkt.

Säuren, Basen.

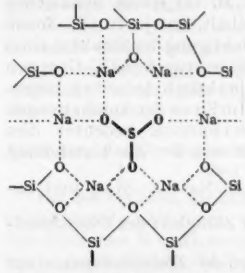
Über den Sinn und die Bedeutung der Begriffe „Säure" und „Base" in Glasschmelzen sei auf eine Veröffentlichung von W. STEGMAIER und A. DIETZEL (12) verwiesen. Hier möge die Frage gestellt werden, wie sich saure und basische Oxyde hinsichtlich ihres *Einbaues in die Glasstruktur* unterscheiden. Aus der Tatsache, daß die typischen Basen homogene Gläser ergeben bzw. zwei flüssige Phasen mit wohlkoordinierten Kationen (s. oben), darf man schließen, daß die basenbildenden Kationen über alle umgebenden O^{2-}-Ionen mit dem $[SiO_4]$-Glasgerüst verknüpft sind. Umgekehrt sehen wir bei den typischen sauren Oxyden, daß sie keine Neigung zeigen, sich in das Tetraedergerüst einzubauen; es ist also wohl nicht abwegig, wenn man annimmt, daß solche säurebildenden Ionen sich auch dann nicht in das $[SiO_4]$-Gerüst durch allseitige Verknüpfung einordnen, wenn man sie in Form ihrer Oxyde bei Gegenwart von Alkali in homogene Lösung bringt [Beispiel: Alkali-Zirkon- (oder Zinn-, Titan- usw.) -Silikat-Glas]. Die Neigung zu dieser Verknüpfung wird um so mehr abnehmen, je „stärker" das Kation im Sinne der Tabelle 1 ist. So wird man also für Kationen mit kleinen Bindungskräften R—O schematisch eine (statisch mittlere) Ionenanordnung entsprechend Fig. 6a annehmen dürfen, für Kationen mit mittleren Anziehungskräften eine solche nach 6b. Beim amphoteren Uran haben wir an Hand von Fluoreszenzbeobachtungen die Möglichkeit, die Uranyl- von der Uranatbildung zu unterscheiden [W. WEYL (16)]; im ersteren Fall wird also offenbar die Mehrzahl der 6 koordinierten O^{-2}-Ionen gleichzeitig $[SiO_4]$-Gruppen angehören (dies stimmt mit der Struktur von kristallisiertem Uranylphosphat überein), dagegen nicht bei den Uranaten. Fig. 6c schließlich gilt für „starke" Kationen. Im letzteren Falle ist also entweder nur noch eine geringe oder gar keine unmittelbare Verknüpfung mehr zwischen einem solchen Ion (z. B. S^{+6}) und $[SiO_4]$ vorhanden. Diese Darstellung wird der Tatsache gerecht, daß solche stark sauren Oxyde auch bei



a) Einbau eines „schwachen" Kations. Allseitige Verknüpfung mit dem $[SiO_4]$-Netzwerk (bzw. mit anderen anionischen Gruppen; siehe b und c). Angenommene Baugruppe $[NaO_6]$.



b) Einbau eines Kations mit mittlerer Feldstärke. Verknüpfung nur teilweise unmittelbar mit $[SiO_4]$, teilweise aber „schwächeren" Kationen; ohne diese würde Entmischung entstehen. Angenommene Baugruppe $[ZnO_4]$.



c) Einbau eines „starken" Kations. Verknüpfung mit $[SiO_4]$ nur über schwache Kationen. Große Entmischungsneigung, da zur völligen Umhüllung sehr viele $[SiO_4]$-Gruppen benötigt werden (s. Text, besonders Anmerkung 1 auf S. 544). Angenommene Baugruppe $[SO_4]$.

Fig. 6a—c. Schematische Darstellung des Einbaus von Kationen mit verschiedener Feldstärke $z \cdot e/a^2$. Abgebildet sei ein ebener Schnitt aus dem räumlichen Netzwerk. Ausgezeichnete Striche entsprechen schematisch einer starken, punktierte Linien einer schwächeren koordinativen Bindung.

Gegenwart von Alkali nur eine beschränkte Löslichkeit im Glas haben; es entstehen leicht Entmischungen (z. B. von Na_2SO_4 bei rund 1 % SO_3)[1]).

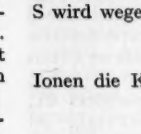
Daß diese Löslichkeitsgrenze vom Alkaligehalt abhängt [H. JEBSEN-MARWEDEL (17)], ist nach dieser Darstellung ebenfalls verständlich.

Von diesen Betrachtungen sind wiederum diejenigen Kationen auszunehmen, die das Si^{4+} in den $[SiO_4]$-Tetraedern des „Glasgerüstes" ersetzen können, also z. B. Al^{3+}, B^{3+}, P^{5+} usw. Die $[AlO_4]$- usw. Koordinationen sind ja einfach als Substituenten für $[SiO_4]$ aufzufassen.

Einbau von Fremdanionen.

Im letzten Abschnitt wurde bereits der Einbau von *komplexen oxydischen* Anionen (sauren Oxyden) betrachtet; im folgenden seien einfache und komplexe *Fremdanionen*, wie F^-, S^{2-} usw. besprochen.

Im Gegensatz zum Sulfatanion lassen sich *Fluoride* und auch *Sulfide* u. dgl. in etwas größeren Mengen (mehrere Prozente) in ein normales Glas einführen, ohne daß es sogleich zu Entmischungen kommt. Im Sinne obiger Anschauungen könnte man daraus folgern, daß es in diesen Fällen zu einem teilweisen Ersatz von O^{2-} durch z. B. F^- kommt. So kommen z. B. bei einem homogenen Glas, das 10 % NaF enthält, auf je 16 O^{2-}-Ionen 1 F^-, so daß bei Berücksichtigung der Struktur eines Natriumtrisilikatglases in je etwa 6 $[SiO_4]$-Gruppen ein O durch ein F, das praktisch denselben Ionenradius hat, ersetzt wäre. Im Sinne der Anschauungen von ENDELL und HELLBRÜGGE bedeutet dies wegen der Einwertigkeit von F^- die Entstehung einer *Trennstelle* (—Si—F/Na—O—Si—) und damit die Erniedrigung der Zähigkeit der Glasschmelze. Beim Ersatz von F durch Cl oder von O durch S wird wegen des *erheblich größeren* Radius dieser Ionen die Konfiguration



instabiler, mit anderen Worten, die Verweilzeit des Fremdanions X wird kürzer, es muß sich — im wesentlichen getrennt vom $[SiO_4]$-Netzwerk — mit anderen Kationen koordinieren, die dem Netzwerkverband dadurch teilweise verloren gehen: es entsteht also aus der Si—X-Anordnung im wesentlichen Si—O—, das sich vernetzen kann; die Zähigkeit muß deshalb größer werden. Gleichzeitig kommt es hier leichter zu *Entmischungen*, wie stets bei Ionen, die keine Verknüpfung mit dem $[SiO_4]$-Gerüst haben (s. oben S^{6+}); dabei können sich je nach den Konzentrationsverhältnissen entweder Fluoride (Chloride) oder aber Kieselsäureentglasungen ausscheiden.

Für die Annahme, daß zumindest ein Teil der S^{2-}-Ionen nicht an Si^{4+} gebunden ist, spricht auch die Beständigkeit von *Polysulfiden* in Glas [C. NEUMANN und A. DIETZEL (18)]. Diese faßt man als komplexe Anionen mit einem S^{2-} als Zentralion und S-Atomen als koordinierte Partner auf. Ein solches Anion dürfte kaum in das $[SiO_4]$-Netzwerk unmittelbar eingebaut sein.

In diesem Zusammenhang sei auch die Rolle des *Wasserdampfes* im Glas kurz berührt. Unter gewöhnlichen Bedingungen lösen sich etwa 0,1 % H_2O in Glas, das wären bei 600° rund 15 ccm, bei 1400° 30 ccm Dampf auf je 1 ccm Glassubstanz. Da dieser Wasserdampf aber einen Partialdruck von weniger als 1 at im Glas hat [wie P. CSAKI und A. DIETZEL (19) elektrochemisch nachgewiesen haben], kann also nur ein kleiner Bruchteil des Wassers *frei* im Glas vorhanden sein, die *Hauptmenge muß chemisch gebunden* sein. H_2O kann sich z. B. mit Na_2O zu NaOH umsetzen, so daß man also *bei Einführung von Wasserdampf im wesentlichen das Fremdanion* OH^- in das Glas bringt. Seine Wirkung kann man auf zweierlei Weise verstehen. Entweder betrachtet man OH^- — wie dies in der Kristallchemie üblich ist — wegen seines ähnlichen Radius und der gleichen Ladung als Substituenten für F^-; oder man betrachtet das Kation H^+ im rein oxydischen Glas, also ein Kation mit noch größerer Feldstärke als Li^+. In beiden Fällen muß man eine starke zähigkeitserniedrigende Wirkung des Wasserdampfes erwarten. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Im Zusammenhang damit stehen Fragen der *Gaslöslichkeit* in geschmolzenem Glas. Wenn, wie im Falle des Wasserdampfes, die entstehenden Ionen merklich lockerer in das Netzwerk eingebaut sind, so werden sie mit sinkender Temperatur und steigender Vernetzung, besonders stark beim Kristallisieren einer Schmelze, durch die stärkere Si—O—Si-Bindungen verdrängt, mit anderen

[1]) Man kann die *Lage der Löslichkeitsgrenze* auf folgende Weise rechnerisch überschlagen. Wir nehmen an, daß ein SO_4^{2-}-Ion ebenso wie im kristallisierten Na_2SO_4 von 10 Na^+ umgeben sei; diese liegen im Abstand von rund 3,4 Å vom Zentrum (S^{6+}). In zweiter Sphäre müssen aus elektrostatischen Gründen zwangsweise $[SiO_4]$-Tetraeder liegen, die also auf der einen Seite (nach innen) die Na^+-Ionen der ersten Sphäre und zugleich nach außen die in dritter Sphäre folgenden, zur Bildung etwa eines Trisilikatglases notwendigen Natriumionen mit Sauerstoffionen koordinieren. Man kann nun überschlagen, daß zur vollständigen Umhüllung der SO_4^{2-} - und inneren Na^+-Konfiguration 80—90 Moleküle SiO_2 und 25—30 Na_2O zur Bildung eines Trisilikatglases notwendig sind. Dies wäre aber zugleich die Mindestmenge zur Unterbringung von 1 SO_3 im Glas; in Oxydprozenten würde eine solche Konfiguration etwa 1,3 % SO_3 enthalten, eine Menge, die trotz der einfachen Annahmen bereits in der Größenordnung der tatsächlich höchsten gefundenen SO_3-Gehalte in Gläsern liegt. Nun ist aber noch zu bedenken, daß, wenn man nun mehrere solche kugeligen Gebilde von SO_3-Umhüllungen nebeneinanderlegt, dazwischen *Hohlräume* entstehen, die nun noch durch „Glassubstanz" aufgefüllt werden müssen. Dadurch erniedrigt sich der SO_3-Gehalt noch etwas, so daß man tatsächlich in gute Übereinstimmung mit dem Experiment kommt.

Worten, Wasserdampf wird frei. Dies kann man sehr schön an einer rasch kristallisierenden Schmelze verfolgen, wie dies in Fig. 7 wiedergegeben ist. Die Schmelze entsprach der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2\,CaO \cdot 3\,SiO_2$; sie war im Gasofen geschmolzen und nahm dabei genügend Wasserdampf auf, der beim Kristallisieren abgegeben wurde. Der Vorgang war beliebig oft zu wiederholen und ist geradezu geeignet zur Demonstration einer magmatischen Erstarrung unter Gasabgabe.

Nicht unerwähnt bleiben darf die Auswirkung der *Polarisation*. Das beherrschende Anion in den Gläsern ist O^{2-}; es spielt eine ähnliche Rolle

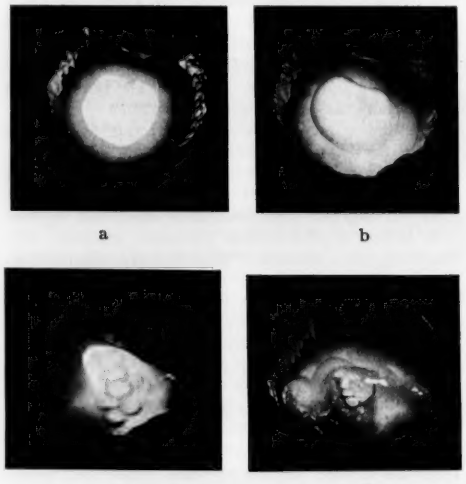


Fig. 7. Gasentbindung aus einer Glasschmelze beim Abkühlen bzw. Kristallisieren. a) Die Entglasung setzt an der Oberfläche vom Rand her ein. b) Gasentbindung aus dem Innern. c) und d) Die blasige Schmelze quillt heraus und erstarrt schließlich.

wie das Wasser in den Lösungen. Hier geben nun die *Kationen der Hauptreihen* (Erdalkalien) mit den Anionen, die *weniger polarisierbar* sind als das Wasser, häufig schwer lösliche Verbindungen (CaF_2, $BaSO_4$, $KClO_4$); dagegen geben die *Kationen der Nebenreihen* Niederschläge mit Anionen, die *leichter polarisierbar* sind als das Wasser (AgCl, Cu_2S, ZnS, CdS usw.) (20). Analog liegen die Verhältnisse beim Glas, wobei wir die Polarisierbarkeit der Anionen also mit derjenigen der O^{2-}-Ionen zu vergleichen haben; diese fällt im Sinne S>O>F. Wir kennen tatsächlich eine *Trübung* durch CaF_2, NaF, $Ca_2P_2O_7$, und demgegenüber durch ZnS, ferner CdS, CdSe usw.

Diesen Zusammenhängen überlagert sich allerdings eine zweite Erscheinung. Das hohe Polarisationsvermögen der Elemente der Nebengruppen, insbesondere gegenüber dem leicht deformierbaren Sulfidion, fördert die Bildung *komplexer Anionen*, die in *echter Lösung* verbleiben. Voraussetzung dafür ist, wie kürzlich gezeigt werden konnte [A. DIETZEL (21)], die Möglichkeit zur Bildung von Anionen vom Typus $(RX_4)^{n-}$, was entsprechend den kristallchemischen Regeln vom *Verhältnis der Ionenradien* (R_K/R_A) und von der Stärke der umgebenden Fremdionen, d. h. der *Basizität des Glases* abhängt. So kommen die Sulfide der kleinen Ionen (As^{5+}, As^{3+}, Sb^{5+}, Fe^{3+}) in gewöhnlichen Gläsern nur als *echt gelöste Komplexanionen* vor, die Sulfide der größeren Ionen (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, In^{3+} usw.) dagegen als *Kolloide*, weil hier das Komplexanion unbeständig ist. Analoges gilt für Selenide und Telluride. Am Zinkion kann man schön den Übergang vom wenig beständigen Anion $(ZnS_4)^{6-}$ zum $(ZnSe_4)^{-6}$ beobaehten, das wegen des größeren Ionenradius von Sc^{2-} so beständig ist, daß kein trübendes ZnSe entsteht. Man müßte nun also erwarten, daß umgekehrt beim Übergang vom Selenid zum Sulfid und schließlich zum *Oxyd* das Zinkatanion in steigendem Maße instabil wird, ZnO also besonders stark trübt. Dies ist aber keineswegs der Fall. Wir schließen daraus, daß der Einbau der Sulfide und Selenide anders erfolgt als beim Oxyd; letzteres wird ja, nach unserer Annahme entsprechend Fig. 6b, in die Glasstruktur eingebaut, nicht aber das Sulfid und Selenid (Fremdanionen).

Einteilung der Glasbestandteile nach ihrer „Löslichkeit".

Bei den Oxyden, die in SiO_2-Glas in jeder Menge gelöst werden (Alkalien), stellen wir uns vor, daß ihre Kationen R vollkommen mit dem $[SiO_4]$-Netzwerk durch R—O—Si-Brücken verbunden sind. Je fester die R—O-, je lockerer also die O—Si-Bindung, um so größer die Neigung zur Entmischung. Hier sowie bei Einführung von Fremdanionen (F, Cl, S usw.) beobachten wir zum mindesten bei der Abkühlung Ausscheidungen (Trüb- oder Kolloidgläser). Man könnte also die erstgenannten Oxyde in eine Gruppe der glasbildenden Oxyde zusammenfassen, die Stoffe mit beschränkter, aber immer noch beachtlicher Löslichkeit (von mehreren Prozenten) in eine zweite Gruppe. Ist das Fremdkation so stark, daß es — wie S^{6+} — sich vom Netzwerk ganz abtrennt und nur über ein anderes Kation (Na^+) Verbindung mit $[SiO_4]$ hat, so ist seine Löslichkeit sehr beschränkt (um 1%). Solche Stoffe könnte man in eine dritte Gruppe zusammenfassen. Nun gibt es ferner eine vierte Gruppe von Stoffen, deren Löslichkeitsgrenze noch 1—2 Größenordnungen geringer ist (elementares Se, S). Bei ihnen kann also auch die letzte Art der Bindung nicht mehr in Frage kommen, wie dies ja bei ungeladenem Se oder S ohnedies gegeben ist. Zur Deutung könnte man sich folgendes vorstellen: Ein Natrium-Silikatglas besteht aus Na^+

und $[SiO_4]$-Gruppen, jedoch, wie schon Fig. 1 andeutet, nicht etwa in *homogener* Verteilung; man wird, ähnlich wie bei der Mischung von roten und weißen Billardkugeln, Bezirke finden, in denen z. B. eine Anhäufung von Na^+-Ionen stattfindet. Solche Bezirke könnten die Voraussetzung schaffen für das Festhalten von Stoffen wie Se, S usw. Die Zahl der Bezirke in der Raumeinheit wird sehr klein sein und deshalb auch die mögliche Konzentration an diesen Stoffen.

Es ist selbstverständlich, daß diese 4 Gruppen, wenigstens die ersten 3, nicht scharf voneinander zu trennen sind, sondern alle möglichen Übergänge zeigen können.

Kristallchemische Deutung von Glasfärbungen.

Besonders fruchtbar erweist sich die sinngemäße Übertragung der kristallchemischen Erfahrungen und speziellen Kristallstrukturen auf Farbgläser. Hierüber wurde an Hand einiger Beispiele vor kurzem bereits berichtet [A. DIETZEL (22)]. Da sich entsprechend den Vorstellungen G. SCHEIBES (23) eine *Lockerung* (Aufweitung) der Hülle von koordinierten Sauerstoffionen um ein zentrales Farbion im Absorptionsspektrum in der Verschiebung der Absorptionskante bzw. des Maximums nach *längeren* Wellenlängen, eine *Verdichtung* der O^{2-}-Hülle infolge Zunahme des negativen Feldes um das Zentralion eine Verschiebung nach *kürzeren* Wellenlängen bedingt, so läßt sich daraus auf die Vorgänge in der Glasstruktur schließen. So sieht man, daß die Gruppe $[CuO_6]$ in kristallisierten Verbindungen stets *blau* färbt, die aufgelockerte Gruppe $\begin{matrix} & O & \\ O & | & O \\ O-Cu-O & & \\ & | & \\ & O & \end{matrix}$ *grün*, während $[CuO_4]$ *gelbbraun* ist (z. B. im CuO). Eine analoge Koordination (als statistischen mittleren Zustand) darf man demnach auch in Gläsern annehmen. Die gewöhnlichen Alkali-Silikatgläser werden durch CuO *blau* gefärbt. Durch die Alkaliionen ist hier das $[SiO_4]$-Netzwerk genügend oft unterbrochen, so daß sich das Cu^{2+} ziemlich vollkommen koordinieren kann. Führt man in ein solches Glas bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkaligehaltes Borsäure ein, so geht die Farbe in *Grün* über: durch den Ersatz von Alkali durch B_2O_3 steigt die Vernetzung des „Glasgerüstes", wodurch gleichzeitig die Koordinationsmöglichkeit für Cu^{2+} abnimmt; hinzu kommt das *hohe Polarisationsvermögen von* B^{3+}, das also auf die $[CuO_6]$-Gruppe stark *kontrapolarisierend* wirkt.

Das voll koordinierte Bleiion ($[PbO_6]$ bis $[PbO_{12}]$) färbt im sichtbaren Gebiet nicht, besitzt aber im nahen UV eine Absorptionskante. Dagegen färbt das niedriger koordinierte Bleiion gelb bis rot (z. B. im PbO). Alkali-Silikatgläser mit niederem Bleigehalt enthalten (ähnlich wie beim Cu^{2+}) voll koordinierte Pb^{2+}-Ionen und sind deshalb farblos. Steigert man aber den Bleigehalt erheblich (unter gleichzeitiger Ermäßigung des Alkaligehaltes), so tritt etwas Ähnliches ein, wie oben bei der Wirkung von B_2O_3 auf $[CuO_6]$ besprochen; durch die kontrapolarisierende Wirkung von Pb^{2+} auf benachbarte $[PbO_6]$-Gruppen wird deren durchschnittliche Koordination mit steigendem Bleigehalt stetig verringert zu $[PbO_6]$ oder gar $[PbO_4]$ unter Verschiebung der Absorptionskante in das sichtbare Gebiet; die hochbleihaltigen Gläser sind somit mehr oder weniger stark *gelb*. So läßt sich die zunehmende Gelbfärbung von Gläsern mit steigendem Bleigehalt verstehen, ohne daß es notwendig wäre, *freies*, hochdisperses PbO in diesen Gläsern anzunehmen, wie dies H. MÖHL und H. LEHMANN (24) taten; das Fehlen einer Fluoreszenz dieser gelben Gläser spricht ebenfalls für eine echte Lösung von Pb^{2+} im Glas.

Grundsätzlich dasselbe gilt für *Cadmiumgläser*, die bei höherem CdO-Gehalt ebenfalls gelb werden.

Es leuchtet nach obigem ohne weiteres ein, daß CuO in hochbleihaltigen Gläsern *grün* und nicht blau färbt, und dasselbe ist bei Gläsern mit hohem CdO-Gehalt zu erwarten.

Schließlich sei noch die Färbung des Glases durch *dreiwertiges Eisen* erwähnt. Die Eisenfärbung ist im allgemeinen mehr oder weniger stark gelb, besonders stark in Lithium- und Bleigläsern; dagegen sind Kaligläser nicht nur wesentlich heller, sondern auch gelb*grün* gefärbt. Wir deuteten dies anfangs durch die Annahme eines Gemisches von Fe^{3+} (gelb) und Fe^{+2} (blau), dessen Bildung allerdings mit Rücksicht auf die hohe Basizität des Glases unverständlich war. Die Strukturen einiger kristallisierter Eisenverbindungen weisen uns hier den Weg. Lithiumferrit $LiFeO_2$ ist gelbbraun und enthält nach E. POSNJAK und T. F. W. BARTH (25) die Baugruppe $[FeO_6]$ [wahrscheinlich auch Natriumferrit $NaFeO_2$[1])]. Das Eisenion ist hier wohl vergleichbar mit dem rosa färbenden Co^{2+}-Ion, das nach G. FEITKNECHT (28) in reiner Ionenbindung in Sechserkoordination vorliegt. Das Kobaltion kann nun unter Wechsel der Koordinationszahl *und der Bindungsart* in einen blauen $[CoO_4]$-Komplex mit ganz andersartiger Absorption übergehen[2]). Ähnlich vermag das dreiwertige Eisen im Kaliumferrit $K_2Fe_2O_4$ nach T. F. W. BARTH (29) eine hell*grün* färbende $[FeO_4]$-Gruppe zu bilden. Wir dürfen annehmen, daß wegen der andersartigen Absorption auch hier, ähnlich wie beim Kobalt, andere Bindungsverhältnisse (kovalente Bindung) vorliegen als im Lithiumferrit. Hierfür spricht auch der beachtliche Unterschied in dem Fe—O-Abstand: während dieser im Lithiumferrit etwa 1,99 Å

[1]) Beim Natriumferrit $NaFeO_2$ sind die Verhältnisse nicht so eindeutig; teils werden die Natriumferrite als grün, teils als gelb beschrieben (nach GMELIN „Eisen" Teil B **1932**, 875—877). Die Struktur wurde von S. GOLDSZSTAUB (26) bestimmt und soll $[FeO_6]$-Gruppen enthalten; die Parameterangaben wurden jedoch neuerdings von N. A. TOROPOW u. N. A. SHISHAKOW (27) angezweifelt.

[2]) Der Übergang von $[CoO_6]$ in $[CoO_4]$ allein würde die andersartige Absorption des letzteren nicht erklären.

(beim Natriumferrit 1,97 Å) beträgt, ist er im Kaliumferrit nur 1,73 Å. Entsprechend diesen Erfahrungen an kristallisierten Verbindungen dürfen wir also auch bei *Gläsern* folgern, daß mit größter Wahrscheinlichkeit in den *rein gelben* Schmelzen das dreiwertige Eisen hauptsächlich als $[FeO_6]$-Gruppe vorhanden ist; die Farbtiefe läßt sich bei Anwesenheit von stark kontrapolarisierenden Fremdionen (Pb^{2+}, B^{3+}!) verstärken, bei deren Abwesenheit abschwächen. Färbt aber das dreiwertige Eisen hell*grün*, so wird es als $[FeO_4]$-Gruppe vorliegen; das wird immer dann der Fall sein, wenn genügend schwachpolarisierende Kationen vorhanden sind. Wie man an den Alkaliferriten sieht, ist hierfür das Kalium typisch. So erklärt sich, daß das Eisenoxyd in Kaligläsern schwächer (und grünlich) färbt als in Natron- oder Lithiumgläsern, und daß man allgemein für hochwertiges Kristallglas die Kaligläser den reinen Natrongläsern bevorzugt.

Es gibt neben dem Übergang der gelben $[FeO_6]$- in die grüne $[FeO_4]$-Gruppe mit offensichtlich geänderten Bindungsverhältnissen aber auch noch einen solchen in eine tetraedrische $[FeO_4]$-Gruppe wahrscheinlich *ohne* grundsätzliche Änderung der reinen Ionenbindung. Durch die dichtere O^{2-}-Packung im Tetraeder gegenüber dem Oktaeder nimmt das negative Feld um Fe^{3+} zu, und die Absorptionskante wandert in das nahe Ultraviolett. So ist zu erklären, daß das kristallisierte $FePO_4$ (mit $[FeO_4]$- und $[PO_4]$-Gruppen) farblos ist, ebenso eisenhaltige Phosphatgläser und sogar wässerige Eisenlösungen mit Phosphorsäurezusatz.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die Kristallchemie in weitem Umfange Beobachtungen an Gläsern zu deuten und unsere Kenntnisse über die Struktur des Glases zu vertiefen vermag. Dies gilt in besonderem Maße für die sinngemäße Übertragung der Strukturen von kristallisierten Silikaten, Boraten usw. auf entsprechende Gläser, darüber hinaus läßt sich aber auch der Einbau gelöster Fremdstoffe, wie Farboxyde, Sulfate, Wasserdampf usf. in die Glasstruktur verständlich machen. Fortschritte der Kristallchemie und der Kristallstrukturforschung haben somit unmittelbarste Bedeutung auch für die Glasforschung.

Schrifttum.

(1) W. BÜSSEM u. W. WEYL, Naturwiss. **24**, 324 (1936). — (2) W. WEYL, Glastechn. Ber. **10**, 541 (1932) — (3) W. A. ZACHARIASEN, J. amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932) — J. chem. Phys. **3**, 162 (1935) — Glastechn. Ber. **11**, 120 (1933); **13**, 171 (1935). — (4) B. E. WARREN u. A. D. LORING, J. amer. ceram. Soc. **18**, 269 (1935). — (5) G. J. BAIR, J. amer. ceram Soc. **19**, 339 (1936). — (6) K. ENDELL u. H. HELLBRÜGGE, Beih. Nr **38**, Z. VDCh. **1940**, siehe ferner Archiv für das Eisenhüttenwesen **14**, 307 (1941). — (7) B. E. WARREN u. A. G. PINCUS, J. amer. ceram Soc. **23**, 301 (1940). — (8) F. C. KRACEK, J. chem. Phys. **34**, 1583 (1930). — (9) Diss. Univ. Berlin 1930. — J. D'ANS u. J. LÖFFLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **191**, 1 (1930). — (10) F. MACHATSCHKI, Z. phys. Chem. **133**, 253 (1928). — (11) W. WEYL u. H. MÖTTIG, Glastechn. Ber. **11**, 67 (1933). — (12) W. STEGMAIER u. A. DIETZEL, Glastechn. Ber. **18**, 297 u. 353 (1940). — (13) K. ENDELL u. R. KLEY, Stahl u. Eisen **59**, 677 (1939). — (14) K. ENDELL u. G. BRINKMANN, Stahl u. Eisen **59**, 1319 (1939). — (15) CL. SCHAEFER, F. MATOSSI u. K. WIRTZ, Z. Physik **89**, 210 (1934). — (16) W. WEYL, Sprechsaal **67**, 95 (1934). — (17) H. JEBSEN-MARWEDEL, Glastechn. Ber. **17**, 325 (1939). — (18) C. NEUMANN u. A. DIETZEL, Glastechn. Ber. **18**, 267 (1940). — (19) P. CSAKI u. A. DIETZEL, Glastechn. Ber. **18**, 33 u. 65 (1940). — (20) S. hierüber bei A. E. v. ARKEL u. J. H. DE BOER, Chem. Bindung als elektrostat. Erscheinung. Leipzig: S. Hirzel 1931. S. 225. — (21) A. DIETZEL, Glastechn. Ber. **19**, 4 (1941). — (22) A. DIETZEL, Naturwiss. **29**, 81 (1941). — (23) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 586 (1925). — (24) H. MÖHL u. H. LEHMANN, Sprechsaal **63**, 463 (1929). — (25) E. POSNJAK u. T. F. W. BARTH, Physic. Rev. **38**, 2234 (1931). — (26) S. GOLDSZSTAUB, Bull. Soc. franç. Minéral **58**, 6 (1935). — (27) N. A. TOROPOW u. N. A. SHISHACOW, Acta physicochim. (Moskva) **11**, 277 (1939), ref. Strukturber. **7**, 61. — (28) G. FEITKNECHT, Helvet. chim. Acta **20**, 659 (1937). — (29) T. F. W. BARTH, J. chem. Phys. **3**, 323 (1935).

Der Fließvorgang im Stahl bei Raumtemperatur unter ruhender Belastung.

Von ALFRED KRISCH, Düsseldorf.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung.)

Während bei Zerreißversuchen an Stahl und anderen Werkstoffen bei Raumtemperatur im allgemeinen die Wahl der angewandten Dehngeschwindigkeit auf das Ergebnis des Zugversuchs keinen großen Einfluß hat, erwies es sich bei der Ausführung solcher Versuche bei Temperaturen von etwa 300—400° als notwendig, genaue Vorschriften über die Versuchsgeschwindigkeit und Art der Durchführung zu erlassen, wenn man wiederholbare Ergebnisse erhalten wollte[1, 2]). Darüber hinaus zeigte sich bei Temperaturen von etwa 450—500°, daß auch ein nach diesen Vorschriften ausgeführter Zerreißversuch nur eine geringe Bedeutung für die Beurteilung von Werkstoffen bei diesen Temperaturen hat. Läßt man nämlich eine Zerreißprobe bei diesen oder höheren Temperaturen längere Zeit (z. B. 3 Stunden) unter einer Belastung stehen, die unterhalb der Zugfestigkeit, oft auch unterhalb der Fließgrenze für diese Temperatur liegt, so kommt die Verformung der Probe nicht zum Stillstand, sondern schreitet mit der Zeit fort[1]). Man erhält dann Zeit-Dehnungs-

[1]) F. KÖRBER u. A. POMP, Zur Bestimmung der Warmstreckgrenze von Stahl. Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **12**, 165/69 (1930).

[2]) DIN-Vornorm DVM-Prüfverfahren A 112. Dezember 1935.

[1]) A. POMP, Zugversuche bei hohen Temperaturen. Handbuch der Werkstoffprüfung, hrsg. von E. SIEBEL, Bd. **2**, S. 232/310. Berlin: Julius Springer 1939.

Linien, wie sie in Fig. 1 grundsätzlich dargestellt sind. Während man bei den Kurven 1—4 annehmen kann, daß die Dehnung nach kürzerer oder längerer Zeit infolge der Verfestigung schließlich zum Stillstand kommt, ist bei einer Zeit-Dehnungs-Linie nach Kurve 5 oder gar 6 mit einer andauernden Verformung („Kriechen") des Stabes bis zum Bruch zu rechnen. Die Grenzbelastung, bei der ein solcher Bruch noch nicht eintritt, ist die Dauerstandfestigkeit.

Um einen Überblick über die Größenordnung der auftretenden Dehnungen und Dehngeschwindigkeiten zu gewinnen, sei hier angeführt, daß man

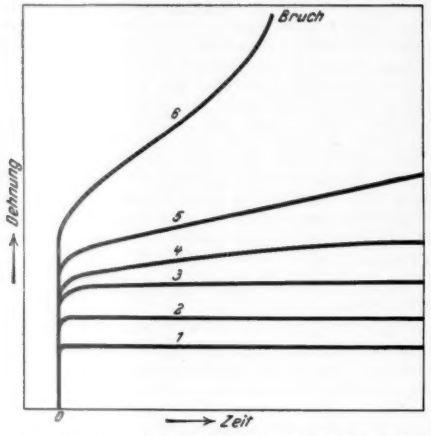


Fig. 1. Grundsätzliches Aussehen der Zeit-Dehnungslinien für unveränderte Zugbelastung. (Nach POMP und DAHMEN.)

im allgemeinen bei höheren Dehngeschwindigkeiten als $10 \cdot 10^{-4}$ %/h in der 25. bis 35. Stunde nach Aufbringen der Belastung oder bei größeren bleibenden Dehnungen als 0,2 % nach 45stündiger Belastung mit einer Überschreitung der Dauerstandfestigkeit, also mit späteren Brüchen, rechnet[1]). Bleibt die Dehngeschwindigkeit unter diesem Betrag, so wird man auch bei einem 1000stündigen Versuch oft noch meßbare Dehngeschwindigkeiten feststellen können. Man muß also bei Festigkeitsprüfungen in der Wärme auch sehr kleine Verformungsgeschwindigkeiten beachten; um die Notwendigkeit hiervon zu erläutern, sei noch hinzugefügt, daß $1 \cdot 10^{-4}$ %/h etwa 1 %/Jahr entspricht, also einer Verformung, die für viele Geräte unzulässig groß ist.

Der Begriff der „Dauerstandfestigkeit" wird nun fast nur auf die Prüfung von Werkstoffen bei höheren Temperaturen angewandt, und ebenso werden Messungen der Dehngeschwindigkeit über längere Belastungszeiten auf diese Temperaturen beschränkt. Die „Nachwirkungserscheinungen", die auch für Raumtemperatur bei Stahl bekannt sind, wurden bisher meist nur im elastischen Gebiet untersucht, während z. B. MARTENS die Zeitabhängigkeit der Spannungs-Dehnungs-Linie für gering erklärt[1]). Bei Dauerbelastungsversuchen bei Raumtemperatur an mehreren Stählen ergab sich nun, daß für diese „Nachwirkungen" ein ganz unterschiedliches Verhalten beobachtet werden konnte.

Von den vier Stählen, deren chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften in Zahlentafel 1 angegeben sind, ist Stahl 1 ein unlegierter Thomasstahl, Stahl 2 ein unlegierter Siemens-Martinstahl von etwa gleicher Festigkeit und nicht wesentlich anderer Zusammensetzung. Der Stahl 3 ist ein niedrig legierter vergüteter Chrom-Molybdän-Stahl von rund 100 kg/mm² Zugfestigkeit, während der Stahl 4 ein rostfreier austenitischer Chrom-Nickel-Stahl ist.

Während die in Zahlentafel 1 angegebene Zugfestigkeit in einer 10-t-Zerreißmaschine üblicher Bauart ermittelt wurde, in der die Probe einer steigenden Verformung unterworfen und die dazu benötigte Kraft gemessen wurde, wurden die folgenden Versuche in Dauerstandmaschinen ausgeführt, bei denen die Belastung über einen Hebel aufgebracht wurde und dann für die Dauer des Versuches auf der Probe blieb, während die dadurch hervorgerufene Dehnung mit Meßuhren und MARTENSschen Spiegelgeräten (Vergrößerung 1 zu 1000) gemessen wurde[2]). Die Zeit-Dehnungs-

[1]) DIN-Vornorm DVM-Prüfverfahren A 117. September 1937.

[1]) A. MARTENS, Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau, S. 197. Berlin: Julius Springer 1898.

[2]) Näheres über diese Einrichtungen s. A. POMP u. W. ENDERS, Zur Bestimmung der Dauerstandfestigkeit im Abkürzungsverfahren. Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. **12**, 127/47 (1930).

Zahlentafel 1.

Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe.

Bezeichnung	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Sonstiges	Streckgrenze kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Streckgrenzenverhältnis %	Einschnürung %
1	0,13	0,04	0,42	0,020	0,020					25,9	42,2	61	72
2	0,23	0,018	0,73	0,028	0,040					29,8	47,8	62	67
3	0,40	0,23	0,69	0,013	0,010	1,02	0,04	0,19		87,2	99,3	88	66
4	0,11	0,56	0,62	0,011	0,025	17,72	8,48	0,20	1,03 % W 0,23 % Cu 0,22 % Ti	62,0	78,3	78	68

Kurven wurden photographisch aufgezeichnet. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die Proben mit 40—97 % ihrer Zugfestigkeit, also größtenteils über der Streckgrenze, belastet wurden und diese Belastung dann für längere Zeiträume (bis zu 480 h) auf der Probe gelassen wurde.

In den Fig. 2—5 sind die an den vier Werkstoffen gefundenen Zeit-Dehnungs-Linien wiedergegeben, wobei die während der Laststeigerung auftretende Dehnung ε (Belastungsdehnung) nicht berücksichtigt wurde; diese ist vielmehr in die Bilder in Klammern eingetragen. Die Bilder zeigen, daß zwischen den vier Stählen grundsätzliche Unterschiede bestehen. Der Thomasstahl 1 (Fig. 2) zeigt in der kürzesten Zeit einen Stillstand der Dehnung, wobei natürlich die Feststellung des „Stillstandes" von der angewandten Meßgenauigkeit des MARTENSschen Spiegelgerätes abhängt. Als Zeit des Stillstandes wurde der Punkt angenommen, von dem ab die photographisch aufgenommene Zeitdehnungslinie horizontal lief; dieser Punkt ist bei den geringen Krümmungen der Kurve aber nur angenähert festzulegen und in den Bildern durch einen Pfeil hervorgehoben. Bei dem Thomasstahl 1 wurde bei einer Belastung von 68 % der Höchstlast (Belastungsdehnung $\varepsilon = 3$ %) der Stillstand nach $1^1/_4$ h, bei 95 % der Höchstlast ($\varepsilon = 10{,}9$ %) nach 4 h erreicht.

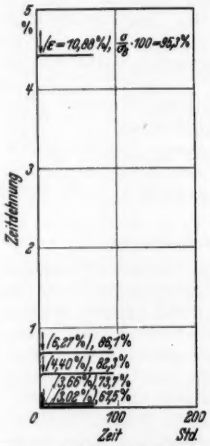


Fig. 2. Zeitdehnungslinien von Stahl 1.

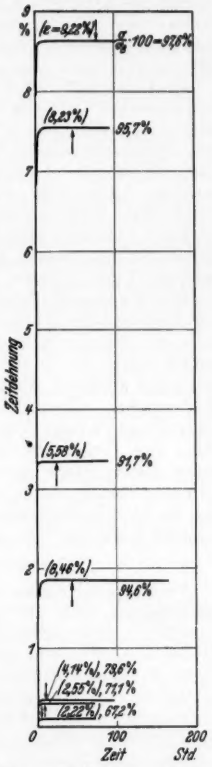


Fig. 3. Zeitdehnungslinien von Stahl 2.

Bei dem Siemens-Martin-Stahl 2 (Fig. 3) erstreckt sich der Dehnvorgang über längere Zeiten. Bei 67 % der Höchstlast ($\varepsilon = 2{,}2$ %) tritt der Dehnungsstillstand nach 3 h ein, also etwa in der gleichen Größenordnung wie bei dem Thomasstahl. Bei 92 % ($\varepsilon = 5{,}6$ %) wurde ein Fließen über 24 h beobachtet, und bei 97,6 % ($\varepsilon = 9{,}2$ %) lief die Dehnungskurve erst nach 81 h Belastungszeit parallel zur Zeitachse. Für den Siemens-Martin-Stahl 2 kann man also mit etwa den 5- bis 10fachen Zeiten wie bei dem Thomasstahl 1 rechnen. Die hier zu beobachtende Streuung in der Zeitdehnung ist mit der schwierigen Trennung von Belastungs- und Zeitdehnung zu erklären.

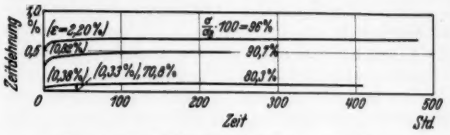


Fig. 4. Zeitdehnungslinien von Stahl 3.

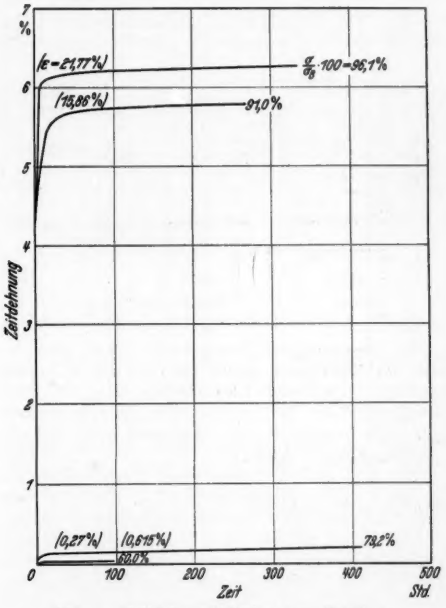


Fig. 5. Zeitdehnungslinien von Stahl 4.

Ein ganz anderes Bild ergeben jedoch die legierten Stähle 3 und 4. Bei den höheren Belastungen von 80, 91 und 96 % der Höchstlast ($\varepsilon = 0{,}4$, 0,8 und 2,2 %) konnte für den Chrom-Molybdän-Stahl 3 (Fig. 4) kein Stillstand der Dehnung beobachtet werden, obwohl die Versuche bis 409, 238 und 480 h ausgedehnt wurden. Dabei waren die Belastungs- und Zeitdehnungen viel kleiner als bei den Stählen 1 und 2. Die Dehngeschwindigkeiten am Ende der Versuche betrugen 0,1, 1,7 und $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ %/h, liegen also schon dicht

an der Grenze der Meßgenauigkeit. Besonders bei dem Versuch mit 96% der Höchstlast ist zu bemerken, daß die Dehngeschwindigkeit während des ganzen Versuches stetig abnahm, so daß an sich auch hier ein Stillstand zu erwarten ist, der vielleicht bei 1000 h eintreten wird. Die Dehngeschwindigkeiten in der 24. bis 48. Stunde sind dabei von ähnlicher Größe, wie sie bei Versuchen in der Wärme in der Nähe der Dauerstandfestigkeit gefunden werden; das Abklingen der Dehngeschwindigkeit erfolgt jedoch schneller, als es in der Wärme meist der Fall ist. Der Ausfall dieser Versuche gab Anlaß, noch niedrigere Belastungen als bei den unlegierten Stählen zu untersuchen. Während bei 66 und 71% Belastung ($\varepsilon = 0{,}3\%$) noch 25 und 40 h bis zum Stillstand vergingen, wurde bei 56 und 61% der Höchstlast ($\varepsilon = 0{,}2\%$)

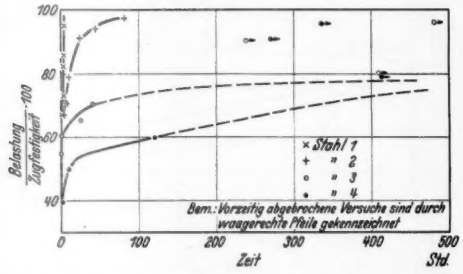


Fig. 6. Zeiten bis zum Stillstand der Dehnung in Abhängigkeit von der Belastung für die Stähle 1 bis 4.

kein Kriechvorgang mehr beobachtet, d. h. die Spannungs-Dehnungs-Linie erwies sich für diese Belastungen als fast zeitunabhängig. Es wurden also auch unterhalb der 0,2-Grenze noch Kriecherscheinungen festgestellt.

Bei dem austenitischen Stahl 4 ergibt sich wie bei dem Chrom-Molybdän-Stahl 3, daß für Versuche mit 80—96% der Höchstlast ($\varepsilon = 0{,}6$ bis $21{,}8\%$) innerhalb 300—400 Versuchsstunden kein Stillstand der Dehnung beobachtet werden konnte (Fig. 5). Die Zeitdehnung erreicht hier wieder die gleiche Höhe wie die der Kohlenstoffstähle. Gegen Versuchsende wurden Dehngeschwindigkeiten bis $0{,}6 \cdot 10^{-4}\%/h$ beobachtet. Im ersten Teil des Versuches wurden bei den Versuchen unter Belastungen von 91 und 96% der Höchstlast Dehngeschwindigkeiten gemessen, die bei Versuchen in der Wärme einen baldigen Bruch hätten vermuten lassen. Ebenso wie bei dem Stahl 3 ist jedoch das Abklingen der Dehngeschwindigkeit weit stärker als bei erhöhten Temperaturen, so daß auch hier ein Stillstand der Dehnung nach vielleicht 1000 h vermutet werden kann. Während die Versuche an Stahl 3 für 60% der Höchstlast kein Kriechen mehr zeigten, wurde bei Stahl 4 für diese Belastung bei $\varepsilon = 0{,}3\%$ noch eine Zunahme der Verformung bis zu 120 h gefunden. Bei 50% Belastung ($\varepsilon = 0{,}2\%$) trat dieser Stillstand nach 9, bei 40% ($\varepsilon = 0{,}16\%$) nach 1—2 Stunden ein.

In Fig. 6 sind die gefundenen Zeiten bis zum Stillstand der Dehnung für die vier Werkstoffe zusammengestellt. Die Versuche, die vor Erreichen des Dehnungsstillstandes abgebrochen wurden, sind dabei durch waagerechte Pfeile gekennzeichnet. Die Fig. zeigt den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Thomasstahl 1 und den legierten Stählen 3 und 4. Der unlegierte Siemens-Martin-Stahl 2 nimmt eine Zwischenstellung ein. Aus der Fig. 6 erkennt man weiter, daß bei den Stählen 3 und 4 infolge des vorzeitigen Abbruches der Versuche die Kurven nur ungefähr angegeben werden konnten. Gerade bei diesen Stählen gewinnt daher die Frage Bedeutung, ob es etwa für Stahl auch bei Raumtemperatur eine von der Zugfestigkeit abweichende Dauerstandfestigkeit gibt. Einige wenige Versuche lassen darauf schließen, daß dies nicht ausgeschlossen ist. Wenn auch dieser Frage keine große praktische Bedeutung zukommt, da nur sehr hohe Belastungen hierfür in Frage kommen, so wird sie doch weiter überprüft werden müssen.

Zusammenfassung.

Fließvorgänge über lange Zeiten bei ruhenden Belastungen, wie sie an Stahl bisher nur bei Temperaturen von etwa 300° und darüber bekannt waren, wurden an vier Stählen bei Raumtemperatur hauptsächlich oberhalb der Streckgrenze beobachtet und in Abhängigkeit von der Belastung untersucht. Während bei einem unlegierten Thomasstahl diese Fließvorgänge in Zeiten bis zu 5 h abgeschlossen waren (im Rahmen der Meßgenauigkeit), erstreckten sie sich bei einem unlegierten Siemens-Martin-Stahl über fast 100 h. Bei einem niedrig legierten und einem austenitischen Stahl war das Fließen dagegen selbst nach 400 h noch nicht beendet.

Zur Frage des Erstarrens von Stahl in Gußblöcken.

Von PETER BARDENHEUER und RICHARD BLECKMANN, Düsseldorf.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung.)

Das bei der primären Kristallisation entstehende Gefüge ist bei Stahl auch dann von Bedeutung, wenn die eigentlichen Primärkristallite durch allotrope Umwandlungen zum Verschwinden gebracht werden, da die primär entstandenen Kristallseigerungen sowie die Verteilung der nichtmetallischen Verunreinigungen meist erhalten bleiben. Beide, Kristallseigerungen wie Verunreinigungen, können den Anlaß zu einer Reihe von Werkstoff-Fehlern geben. Dabei ist es besonders gefährlich, wenn die einzelnen Primärkristallite grobstengelig und zueinander parallel angeordnet

sind, da dann ein kleiner Anriß leicht vergrößert wird. Eine derartige ungünstige Ausbildung der Primärkristallite ist bei Gußblöcken in einer bestimmten Zone, der Transkristallisationszone, vorhanden. Bei hochlegierten Stählen kann eine starke Transkristallisation die Warmverformung der Blöcke unmöglich machen.

Die Frage, welche Einflüsse die Dicke der transkristallisierten Zone bestimmen, beschäftigt den Metallurgen schon seit langer Zeit. Bekannt ist, daß sie von den Gießbedingungen abhängt und mit steigender Gießtemperatur zunimmt. Unter günstigen Bedingungen, deren Kenntnis und Einhaltung zur Kunst des erfahrenen Stahlwerkers gehört, lassen sich Blöcke ohne Transkristallisation herstellen.

Da G. TAMMANN aus der Beobachtung niedrig schmelzender organischer Stoffe die bekannte Abhängigkeit der Keimzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung gefunden hatte, hat man versucht, die Entstehung der Transkristallisation mit der Unterkühlung in Zusammenhang zu bringen. So heißt es z. B. in einem Lehrbuch der Metallkunde[1]: „Die Stengelschicht kommt durch Abklingen der Unterkühlung . . . zustande." Für die Annahme einer Unterkühlung spricht außerdem die jedem Stahlwerker bekannte Beobachtung, daß sorgfältig erschmolzener Stahl sich bei besonders tiefen Temperaturen, gemessen mit dem Glühfadenpyrometer, vergießen läßt und dann in der Blockform ohne Transkristallisation erstarrt.

Da Unterlagen über das Ausmaß der Unterkühlung von Stahl vollkommen fehlten, hatten die Verfasser in einer ersten Arbeit[2]) Untersuchungen angestellt, wieweit unter günstigsten Bedingungen Stahl unterkühlbar ist. Die Versuche, die im Tammann-Ofen in einem Tiegel aus Klebsand bei einem Schmelzgewicht von 150 g durchgeführt worden waren, hatten ergeben, daß kohlenstoffarmer Stahl sehr stark, etwa 250° unter die Schmelztemperatur, unterkühlt werden kann, daß jedoch die Voraussetzung hierfür die lückenlose Umhüllung des Stahles mit flüssiger Schlacke ist. In Fig. 1 ist der Verlauf einer derartigen Versuchsschmelze wiedergegeben. Sobald die Kristallisation einsetzt, springt durch die plötzlich freiwerdende Kristallisationswärme die Temperatur schlagartig in die Höhe. Dabei ist deutlich ein Knacks zu hören, der Rückschlüsse auf die Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit zuläßt. Der unterkühlte Zustand ist durch eine außerordentliche Labilität gekennzeichnet. Hält man z. B. die Schmelzen auf geringerer Unterkühlung, dann setzt nach einer gewissen Zeit, in Fig. 1 bei 170° nach 10 min, die Kristallisation plötzlich ein. Schwaches Rühren der Schmelze mit dem Quarzschutzrohr des Thermoelementes hat eine Verringerung der Unterkühlung von 250 auf etwa 150° zur Folge. Fehlt die Schlackenhülle auch nur an einer kleinen Stelle, so daß das Eisen unmittelbar mit der Tiegelwand in Berührung steht, dann sinkt die erreichbare Unterkühlung bei erschütterungsfreier Abkühlung auf etwa 150°, bei Rühren mit dem Schutzrohr sogar auf nur etwa 20°. Obwohl die Tiegelwand glatt gebrannt war, scheint sie die Kristallisation anzuregen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Unterkühlbarkeit ab; so wurde sie z. B. bei einem Stahl mit 0,4% C, 0,6% Si zu rd. 200° gefunden.

Wie die Verfasser bereits dargelegt hatten[2]), bestehen zwischen dem Erstarren eines Stoffes im Schmelztiegel bei verhältnismäßig schwachen Temperaturunterschieden innerhalb der Schmelze und dem Erstarren nach Vergießen in eine kalte Kokille, mit einem ausgeprägten Wärmegefälle in dem erstarrenden Stoff, grundsätzliche Unterschiede.

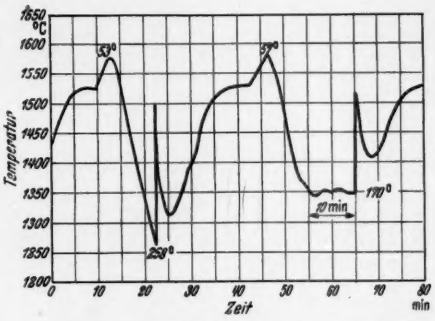


Fig. 1. Unterkühlung von Armcoeisen.

Während beim Erstarren im Tiegel die Schmelze unterkühlen muß, um spontan Kristallisationskerne zu bilden — vorausgesetzt, daß sie frei von Fremdkeimen ist und die Kristallisation durch die Tiegelwand nicht angeregt wird — erstarrt beim Vergießen durch die Abschreckwirkung sofort die mit der kalten Kokille in Berührung kommende Schicht des Metalls, die für die weitere Kristallisation als „Keimschicht" wirkt. Eine Unterkühlung des Blockinnern wäre daher nur denkbar, wenn — von Seigerungen im Block abgesehen — die von der Wärmeabfuhr nach außen abhängige Erstarrungsgeschwindigkeit größer als der Höchstwert der spezifischen KG. des Metalles ist. Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß dem Stahl eine so kleine max. KG. eigen ist und die Unterkühlungsversuche im Tammann-Ofen auf eine hohe max. KG. deuten, so konnte eine endgültige Aussage, ob im Innern eines Gußblockes Unterkühlungen auftreten, erst durch Messungen des Temperaturverlaufes im erstarrenden Block gemacht werden.

Um ähnliche Verhältnisse zu prüfen, wie sie bei der Stahlerzeugung in der Praxis vorliegen,

[1]) E. PIWOWARSKY, Allgemeine Metallkunde. Berlin: Gebr. Borntraeger 1934 (vgl. S. 17).

[2]) P. BARDENHEUER u. R. BLECKMANN, Mitt. K. Wilh.-Inst. Eisenforsch. **21**, 201/212 (1939) — Stahl u. Eisen **61**, 49/53 (1941).

wurde eine Kokille von etwa 250 mm Vierkant und 435 mm Höhe verwendet. Nach einer Anzahl von Vorversuchen wurden, wie in Fig. 2 skizziert ist, Quarzrohre, die allein beständig gegen Tempe-

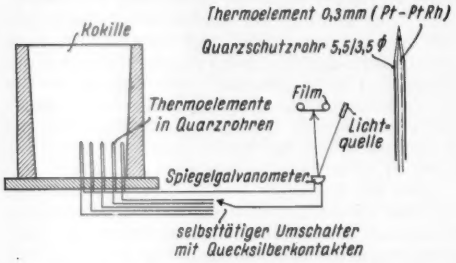


Fig. 2. Anordnung zur Messung des Temperaturverlaufes im Block.

raturwechsel sind, stehend in einem Boden aus Schamottemörtel eingestampft. Damit war erreicht, daß sie senkrecht zum Wärmefluß liegen, vom hochsteigenden Stahl vorgewärmt werden und ein die Temperaturanzeige fälschender Wärmeabfluß von der Schweißstelle durch die Drähte des

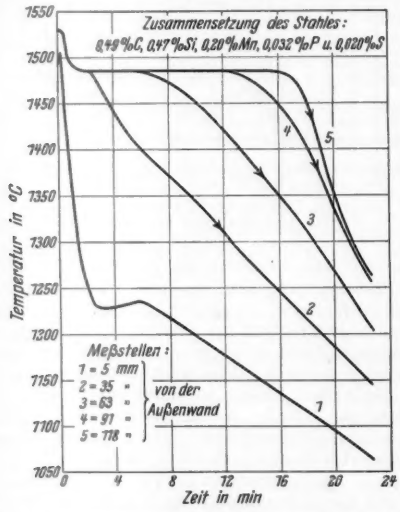


Fig. 3. Temperaturverlauf beim Erstarren eines Stahlblockes.

Elementes (0,3 mm Platin-Platinrhodium) weitgehend vermieden wird. Um eine möglichst gute Wärmeübertragung auf die Schweißstelle zu erzielen, ist das obere Ende des Quarzrohres ganz dünn konisch ausgezogen worden, wie es in Fig. 2 rechts oben dargestellt ist. Die Thermospannungen gelangen über eine Kaltlötstelle zu einem elektrisch betriebenen Umschalter, dessen Kontakte durch Quecksilberschaltröhren gebildet werden und der jeweils die Thermospannung einer Meßstelle an das schnell schwingende Mikrospiegelgalvanometer legt.

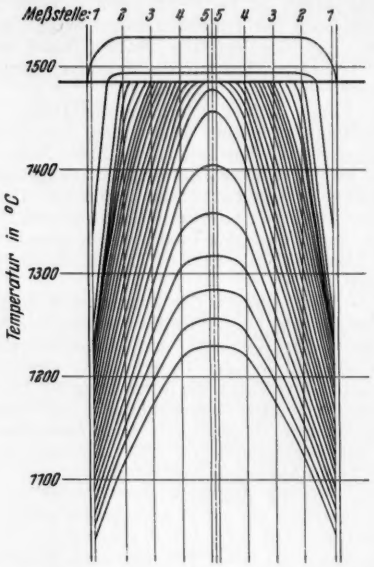


Fig. 4. Räumliche Abkühlung eines erstarrenden Vierkantblockes.

Der Lichtstrahl wird auf einem bewegten Filmstreifen aufgezeichnet.

Mit dieser Anordnung sind bisher eine Reihe von Messungen durchgeführt worden. Fig. 3 zeigt als Beispiel den Temperaturverlauf bei der Erstarrung eines Stahles mit 0,49 % C, 0,47 % Si und 0,20 % Mn. Der Stahl war im sauren Hoch-

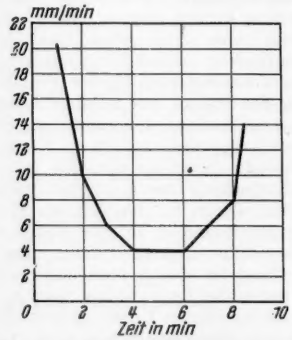


Fig. 5. Durchschnittliche Erstarrungsgeschwindigkeit in einem Vierkantblock.

frequenzofen unter reduzierenden Bedingungen erschmolzen worden. Nach den Versuchen im Tammann-Ofen mußte ein derartiger Stahl beim Erstarren im Schmelztiegel etwa 200° unterkühlbar sein.

Kurve 1 zeigt den Temperaturverlauf 5 mm von der Außenwand des Blockes; das Primärgefüge ist hier, wie die Oberhoffer-Ätzung zeigte, fein globular. Die Kurve fällt durch den starken Wärmeentzug sehr steil ab, um bei 1230° plötzlich wieder schwach anzusteigen. Dies dürfte der Zeitpunkt des Abhebens des Blockes von der Kokillenwand sein. Bei den 4 Meßstellen weiter innen im Block fallen die Kurvenzüge bis zum Haltepunkt zusammen. Der Abfall der jeweiligen Kurve vom Haltepunkt zeigt an, daß die Kristallisation eben bis zu dieser Meßstelle fortgeschritten ist. Dabei liegt die Meßstelle 2 in der Transkristallisationszone, während das Gefüge um die Meßstellen 3, 4 und 5 globular ist.

In Fig. 4 ist die Verteilung der Meßstellen über dem Blockquerschnitt maßstabrichtig eingezeichnet. Die Kurven sind Isohoren mit einem Zeitunterschied von jeweils 1 min. Wie man sieht, ist im Innern des flüssigen Kernes kein Temperaturgefälle vorhanden, was wohl auf die gute Durchwirbelung durch den Gießstrahl zurückzuführen ist, da die Blöcke aus einer Stopfenpfanne fallend gegossen wurden. Bereits nach weniger als 2 min ist der ganze Kern auf einer Temperatur, auf der er verbleibt, bis die Kristallisation im Blockquerschnitt bis zu der jeweiligen Meßstelle fortgeschritten ist.

Aus Fig. 4 läßt sich nun auch durch Abgreifen der Kurvenabstände an der Haltepunktstemperatur die durchschnittliche Erstarrungsgeschwindigkeit in der 1., 2., 3. usw. Minute ermitteln. In Fig. 5 ist diese aufgetragen. Sie fällt von einem hohen Anfangswert auf einen Tiefstwert, um zum Schluß wieder stark anzusteigen.

Als Ergebnis der bisherigen Messungen ergibt sich somit, daß Unterkühlungen im Blockinnern nicht auftreten, daß vielmehr der flüssige Kern rasch eine Haltepunktstemperatur erreicht, auf der er verbleibt, bis die Kristallisation eingesetzt hat. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den auf andere Weise versuchsmäßig gefundenen von MATUSCHKA[3]).

[3]) B. MATUSCHKA, Arch. Eisenhüttenw. **6**, 1/12 (1932/33) (vgl. Bild 8, Kurve *e*—*u*).

Der Einfluß von Nahrungs- und Genußmitteln auf die Leistung.

Von G. LEHMANN, Dortmund.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Arbeitsphysiologie.)

Vor 10 und mehr Jahren spielte in der arbeitswissenschaftlichen Literatur das Problem der Ermüdungsmessung eine außerordentlich große Rolle. Man schuf den Begriff der körperlichen Ermüdung, dem man die geistige Ermüdung gegenüberstellte; man sprach von allgemeiner Ermüdung und von Organermüdung und suchte nach Methoden, um die Ermüdung schlechthin oder auch einzelne der genannten Ermüdungsformen messen zu können. Der Erfolg dieser methodischen Bestrebungen war außerordentlich gering. Wir kennen auch heute noch keine Methoden, die eine derartige Messung mit einiger Sicherheit und mit Anspruch auf Allgemeingültigkeit durchzuführen erlauben.

Wir kommen zwar auch heute noch nicht ohne die Begriffe der einzelnen Ermüdungsformen aus, haben uns aber im allgemeinen daran gewöhnt, weniger die negative Seite der Ermüdung zu betrachten, als umgekehrt die positive Seite der Leistung und Leistungsfähigkeit. Wir sprechen also heute viel weniger von zunehmender Ermüdung als von abnehmender Leistungsfähigkeit, und wir suchen nicht nach Mitteln und Verfahren, um die Ermüdung zu beseitigen, sondern wir bemühen uns um Wege zur Steigerung der Leistungsfähigkeit. Das hat zur Folge, daß wir die unfruchtbare Suche nach Methoden zur Messung der Ermüdung aufgegeben haben und uns bemühen, Methoden zur Messung der Leistungsfähigkeit zu schaffen. Die Tatsache, daß diese Umkehr der Blickrichtung von der negativen Seite der Ermüdung auf die positive der Leistungsfähigkeit Anlaß gegeben hat zur Entwicklung neuer Methoden und zur Eröffnung neuer aussichtsreicherer Wege, zeigt, daß es sich hier nicht nur um eine Änderung des Ausdrucks handelt, wie man vielleicht zunächst annehmen könnte, sondern daß diese veränderte Blickrichtung von großer praktischer Tragweite gewesen ist.

Wenn jemand den Auftrag erhält, eine bestimmte Arbeit auszuführen, so hängt die Größe seiner Leistung, d. h. die Menge der in der Zeiteinheit ausgeführten Arbeit, ab von der Leistungsbereitschaft des betreffenden Menschen. Diese wiederum besteht wesentlich aus 2 Elementen, nämlich der Leistungsfähigkeit und dem Leistungswillen. Die Leistungsfähigkeit ist dabei definiert als das Maximum dessen, was der betreffende Organismus überhaupt an Leistung herzugeben vermag. Der Leistungswillen aber bestimmt, wieviel von dieser Gesamtkapazität im einzelnen Fall realisiert wird. Es ist klar, daß eine Ausschöpfung der gesamten Leistungsfähigkeit nur in den allerseltensten Fällen, etwa bei einer Anstrengung im Moment der höchsten Lebensgefahr, stattfindet. Eine volle Ausschöpfung im täglichen Leben ist also weder erwünscht noch überhaupt möglich. Am nächsten kommt ihr der Sportsmann bei gewissen, z. B. leichtathletischen Übungen. Der Leistungswillen ist nicht gleichzusetzen mit dem, was man landläufig als „guten Willen" bezeichnet, wenngleich er diesen Begriff mitumfaßt. Er hat zahlreiche bis ins Unterbewußtsein reichende Wurzeln und ist dem bewußten Einfluß des Individuums nur zum Teil unterworfen. Der Leistungswillen ist zu beeinflussen durch psychologische Maßnahmen, durch

den Arbeitslohn, durch Begleitumstände, die eine Arbeit mehr oder weniger angenehm erscheinen lassen. Er ist aber andererseits auch konstitutionell bedingt und von der momentanen Disposition des betreffenden Menschen stark abhängig. Er bestimmt, wieweit unter den gegebenen Umständen eine Ausschöpfung der Leistungsfähigkeit erfolgt, und übt damit eine wichtige Schutzfunktion insofern aus, als er einen übermäßigen Einsatz verhindert, der sich auf die Dauer für das Individuum schädlich auswirken würde.

Diese Dinge müssen wir im Auge behalten, wenn wir die Wirkung von Stoffen beurteilen wollen, die wir als Nahrungs- und Genußmittel aufnehmen, und von denen wir eine spezifische Wirkung im Sinne einer Beeinflussung der Leistungsfähigkeit erwarten. Wenn unter der Einwirkung eines Mittels unter sonst konstanten Verhältnissen die Arbeitsleistung steigt, dabei auch subjektiv das Gefühl einer gesteigerten Arbeitsfähigkeit und eines erhöhten Lebensgefühls vorhanden ist, so beweist das noch keineswegs, daß das Mittel wirklich eine Steigerung der Leistungsfähigkeit hervorgebracht hat. Es kann durchaus sein, daß durch das Mittel lediglich eine Steigerung dessen bewirkt wurde, was wir als Leistungswillen bezeichnet haben. Es ist zu einer Verschiebung der Grenzen gekommen, die unter den gegebenen Verhältnissen den Grad der Inanspruchnahme der Leistungsfähigkeit bestimmen. Unter der Einwirkung eines solchen Mittels kommt es also zu einer Steigerung der Leistung, nicht aber zu einer Steigerung der Leistungsfähigkeit, sondern zu einer erhöhten Inanspruchnahme derselben.

Ein Mittel, das ausgesprochen in diesem Sinne wirkt, ist das neuerdings bekanntgewordene Pervitin. Obwohl es bei mäßigem Gebrauch unmittelbare schädliche Wirkungen nicht zu haben scheint, ist vor seiner kritiklosen Anwendung dringend zu warnen, weil es das normale Gefühl für die zulässige Beanspruchung nimmt und so zu Überanstrengung mit ihren nachteiligen Folgen führen kann. Die Gefahr, die im Gebrauch von Pervitin und ähnlichen Mitteln liegt, ist um so größer, als gerade Leute, die solche Mittel am allerwenigsten nötig haben, weil sie sich geistig und körperlich besonders stark einsetzen, am meisten dazu neigen, zu ihnen zu greifen. Zu vertreten ist die Anwendung durch den Arzt in dem Falle eines durch Konstitution oder Stimmung darniederliegenden Leistungswillens.

Ähnlich wie die Wirkung des Pervitins und einiger ihm chemisch nahestehender Körper ist in mancher Beziehung auch die Wirkung von Genußgiften. So ist z. B. die aufmunternde Wirkung von Coffein, auf die zu verzichten heute manchem schwerfällt, ähnlich. Auch das Coffein wirkt, abgesehen von der bei großen Dosen und empfindlichen Menschen möglichen Herz- und Gefäßwirkung, wie ein Dopingmittel oder eine Peitsche; es führt zu einer Verschiebung der Leistungsgrenze bei unveränderter Leistungsfähigkeit. Die Mehrleistung geht also auf Kosten der natürlichen Reserven. Das harmloseste, weil schwächste Mittel dieser Art, das, soweit bisher bekannt, frei von schädlichen Nebenwirkungen ist, ist Cola, während Cocain, das in kleinen Dosen eine ähnliche Wirkung entfaltet, vielleicht als das gefährlichste dieser Mittel bezeichnet werden kann. Die Wirkung von Alkohol ist eine doppelte. Durch das Beseitigen von Hemmungen kann unter der momentanen Einwirkung kleiner Mengen zunächst ebenfalls eine Verschiebung der Leistungsgrenzen in Richtung auf eine vollständigere Ausschöpfung eintreten, während im nächsten Stadium es nicht nur zu einer Verminderung des Leistungswillens, sondern auch der Leistungsfähigkeit kommt. Noch nicht völlig geklärt ist die Rolle des Nicotins. Die Erfahrungen im pharmakologischen Laboratorium lassen nur negative Wirkungen erkennen; im täglichen Leben aber ist die belebende Wirkung der in einer Arbeitspause nach einer anstrengenden Tätigkeit geraucht en Zigarette bei vielen Menschen nicht zu verkennen. Wenn die rein psychische Wirkung hierbei auch eine große Rolle spielen mag, so ist es doch zweifelhaft, ob es berechtigt ist, die genannte Wirkung nur auf Suggestion zurückzuführen.

Die bisher besprochenen Mittel und Genußgifte verschieben die Grenze der Ausschöpfung, ohne die Leistungsfähigkeit als solche zu beeinflussen. Wir erkennen das daran, daß im Stoffwechsel keine Veränderungen erkennbar sind, die für einen ökonomischeren Ablauf der Muskelarbeit sprechen. Das Stoffwechselgeschehen läuft bei rein zentral angreifenden Mitteln genau so ab, wie ohne diese Mittel. Der höheren erreichten Leistung entspricht eine höhere Beanspruchung der Reserven.

Es fragt sich nun, ob es nicht auch Mittel gibt, die unmittelbar die Leistungsfähigkeit beeinflussen. Eine erhöhte Leistungsfähigkeit wird ebenfalls dazu führen, daß bei konstanten sonstigen Bedingungen eine erhöhte Leistung erzielt wird. Diese wird aber jetzt auch erreicht bei unverändertem Leistungswillen und führt daher nicht zu einer erhöhten Ausschöpfung. Die Beobachtung von Kreislauf und Stoffwechsel ermöglicht es uns, festzustellen, ob eine solche Wirkung vorhanden ist oder nicht.

Wohl die bekannteste Wirkung dieser Art ist die des Traubenzuckers. Gibt man im Zustand fortgeschrittener körperlicher Ermüdung Traubenzucker, so wird nicht nur das subjektive Arbeitsvermögen gesteigert; wir sehen auch objektiv eine wesentlich vergrößerte Arbeitsleistung, ohne daß es zu den Zeichen einer weitergehenden Ausschöpfung kommt. In neuerer Zeit wird gegen die Verwendung von Traubenzucker oft geltend gemacht, daß es sich hierbei um ein Präparat handelt, das frei ist von Vitaminen und eventuellen anderen, in der natürlichen Nahrung vorkommenden, im einzelnen noch unbekannten Wirkstoffen. Dieser Einwand wäre berechtigt, wenn der Traubenzucker alleiniges oder auch nur hauptsächlichstes

Nahrungsmittel bilden würde. Da er jedoch stets eine auch calorisch kaum ins Gewicht fallende Zugabe sein wird, brauchen wir uns deswegen keine Sorgen zu machen. Die Wirkung des Traubenzuckers beruht darauf, daß er sehr schnell resorbiert wird und in den Muskelstoffwechsel eingeht. So einfach, wie man sich das früher vorstellte, daß der Traubenzucker direkt im Muskel oxydiert wird, liegen die Verhältnisse allerdings nicht.

Enge Beziehungen bestehen zwischen dem Zuckerstoffwechsel und dem Vitamin B_1-Haushalt. Es gibt Menschen, bei denen die Steigerung der Leistungsfähigkeit durch Traubenzucker fehlt oder nur gering ist. Es hat sich herausgestellt, daß das Menschen sind, die nicht über die genügenden Vorräte an Vitamin B_1 verfügen. Sie können zwar in ihrem Blut noch B_1-Mengen haben, die man als normal oder an der unteren Grenze der Norm liegend ansieht; sie verfügen aber offenbar nicht mehr über die zur Bewältigung einer plötzlichen Kohlehydratzufuhr notwendige B_1-Menge. Die Traubenzuckerwirkung ist bei diesen Leuten sofort wieder da, wenn man gleichzeitig mit diesem die notwendige B_1-Menge zuführt. Auch Vitamin B_1 kann daher zu den Stoffen gerechnet werden, mit denen man eine Hebung der körperlichen Leistungsfähigkeit erzielen kann. Allerdings sehen wir diese Wirkung nur bei Personen, die einen gewissen Mangel an B_1 aufweisen, wenn dieser auch mit unseren gebräuchlichen chemischen Methoden noch nicht ohne weiteres nachweisbar zu sein braucht.

Die Hebung der Leistungsfähigkeit durch Vitamin C ist in ihrer Wirkungsweise noch nicht so klar zu übersehen wie die B_1-Wirkung. Da die C-Wirkung sich auch auf die geistige Frische und Regsamkeit bezieht, so ist die Hebung der Leistungsbereitschaft bei diesem Vitamin besonders deutlich.

Beziehungen bestehen zwischen dem Zuckerstoffwechsel und dem Stoffwechsel der anorganischen Salze, besonders der Phosphate. Phosphate als Mittel zur Hebung der Leistungsfähigkeit sind in den letzten Jahren eingehend untersucht worden. Man kann durch längere Zeit fortgesetzte Phosphatgaben eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit bei vielen Menschen erzielen, während bei anderen das Mittel versagt. Es ist wahrscheinlich, daß wir einen Erfolg dann sehen, wenn die Nahrung als solche phosphatarm ist, und die Reserven des Körpers zusammengeschmolzen sind. Der Weg vom Traubenzucker zur Energielieferung im Muskel führt über eine Verbindung mit Phosphorsäure. Genügende Kohlehydratzufuhr während oder nach einer körperlichen Anstrengung vermag die sonst eintretende Ausscheidung von Phosphorsäure zu verhindern. Traubenzucker wirkt also phosphatsparend, wie umgekehrt ein genügender Phosphatbestand notwendig ist, um die Traubenzuckerwirkung entstehen zu lassen.

Schon länger bekannt sind die engen Beziehungen zwischen Phosphat- und Kalkumsatz. Der phosphorsaure Kalk des Knochens ist keineswegs ein totes Material, das außerhalb des Stoffwechsels liegt; vielmehr findet auch hier ein dauernder Auf- und Abbau statt, der bei der Bedeutung der Phosphorsäure für den Muskelstoffwechsel allein schon die Bedeutung auch des Calciums für den letzteren verstehen läßt.

Daß sich die Wirkung der Phosphorsäure in den bisher genannten Beziehungen nicht erschöpft, zeigt die Tatsache, daß Phosphorsäure in Form von Phosphatiden, z. B. in Form von Lecithin, gegeben, eine wesentlich stärkere günstige Wirkung auf die Leistungsfähigkeit ausübt, als wenn man nur anorganische oder andere organische Phosphorsäureverbindungen anwendet. Lecithin ist bekanntlich nicht nur ein Medikament, sondern auch ein Nahrungsbestandteil, der im Eidotter und im Gehirn in beträchtlichen, in anderen Nahrungsmitteln in geringeren Mengen vorkommt.

Die Bedeutung der Fette liegt einmal in ihrer Eigenschaft, Träger der fettlöslichen Vitamine zu sein, zum anderen darin, daß sie bei kleinem Volumen große Calorienmengen enthalten. Eine günstige Wirkung auf die Leistungsfähigkeit haben sie nicht; im Gegenteil wird durch reine Fettkost im Vergleich zu reiner Kohlehydratkost die körperliche Leistungsfähigkeit sogar deutlich herabgesetzt.

Eine ausreichende Eiweißversorgung ist sicher eine Vorbedingung für eine normale Leistungsfähigkeit. Die Ansichten über die Größe der minimal notwendigen Eiweißmengen haben sich aber im Laufe der letzten 50 Jahre weitgehend gewandelt. Während man ursprünglich 100 oder sogar 120 g Eiweiß pro Tag für notwendig hielt, weiß man heute, daß etwa die Hälfte dieser Menge bereits genügt, um den Körper vor Eiweißverlusten zu schützen. Eiweiß ist keine einheitliche Substanz. Je nach seiner Herkunft ist seine Zusammensetzung aus einzelnen Aminosäuren eine andere. Je nach dieser Zusammensetzung schwankt daher seine Wertigkeit. Die große Unsicherheit der Angaben über die minimal notwendige Eiweißmenge beruht zum großen Teil auf dieser Tatsache, zum anderen aber auch auf der Tatsache, daß die erforderlichen Mengen auch von der Natur der gleichzeitig genossenen Nahrungsmittel bis zu einem gewissen Grade abhängen. Wenn die Eiweißmengen, die wir heute mit den rationierten und freien Nahrungsmitteln zu uns nehmen, auch geringer sein mögen, als sie mancher früher gewöhnt war, so liegen sie doch für den Normalverbraucher und erst recht für den Schwer- und Schwerstarbeiter noch weit über dem notwendigen Minimum.

Eine parthenogenetische Chironomide als Wasserleitungsschädling.

Von FRIEDRICH KRÜGER, Plön i. Holst.

(Aus der Hydrobiologischen Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.)

Während die Zuckmückenlarven als ein äußerst positiver und wertvoller Wirtschaftsfaktor, vor allem in der Fischerei, geschätzt werden, ist weniger bekannt, daß sie andererseits der Wirtschaft als Schädlinge gelegentlich recht erhebliche Unkosten verursachen können. Schädlingsbekämpfung ist häufig recht schwierig, da vielfach hierfür Grundlagen (vor allem über die Lebensweise der Schädlinge) fehlen. Wie sehr manchmal unscheinbare theoretische Vorarbeiten für die Praxis brauchbar sein können, mag der folgende Fall zeigen:

Nur kurz möge hier darauf hingewiesen werden, daß die Zuckmückenlarven zum größten Teil von einer unglaublichen Lebenszähigkeit sind, daß sie mit einfachsten Ernährungsbedingungen vorliebnehmen (sie sind zumeist Detritusfresser und so die erste Umsatzstufe pflanzlichen Stoffes für karnivore Tiere, vor allem für die Fische). An den Sauerstoffgehalt ihrer Lebensräume stellen sie allerdings verschieden hohe Ansprüche. Ihre Entwicklung findet im Wasser statt, und so kann es nicht verwunderlich sein, daß sie gelegentlich auch in Wasserwerksanlagen zu finden sind. Hier sind sie dann natürlich Schädlinge. Wenn auch die Öffentlichkeit von ihrem derartigen Auftreten wegen der Harmlosigkeit in hygienischer Beziehung kaum jemals erfährt und noch weniger mit ihnen in direkte Berührung kommt, höchstens einmal in Hallenschwimmbädern, so haben doch die Wasserwerkstechniker oft einen recht hartnäckigen Kampf gegen Zuckmücken zu führen. Riesel-, Block- und Kläranlagen, die offen im freien Gelände stehen, bilden ideale Brutplätze für die Mücken. Filteranlagen und mückensicher abgedeckte Reinwasserkammern aber lassen die Schädlinge nicht zum Verbraucher gelangen. Über diese allgemeine Lage in Wasserwerksbetrieben weit hinaus reicht nun unser Fall.

Weibliche Mücken hatten Gelegenheit gehabt, durch Undichtigkeiten im Wasserturm ihre Eiablage im Hochbehälter zu vollziehen. Das wird vielleicht auch sonst einmal vorkommen, jedoch kaum zu einer Plage führen, weil nach Entwicklung der Eigelege die Larven wohl leben können, aber mit dem Wasserstrom weggespült werden, oder, wenn das nicht geschieht, doch nicht ihre vollständige Entwicklung bis zur Mücke durchmachen können, weil der Mücke zum Schlüpfen und weiter zur Kopulation keine Lufträume in den Wasserleitungsröhren zur Verfügung stehen; Lufträume aber müssen für die Imagines und deren Fortpflanzung normalerweise vorausgesetzt werden.

Wenn nun in der Wasserleitung der befallenen Stadt die Larven einer Zuckmückenart kontinuierlich aufgefunden wurden, so mußten, wenn sie an sich schon unter recht ungewöhnlichen Milieuverhältnissen lebten, die Entwicklungsumstände nach obigen Voraussetzungen noch eigentümlicher sein. Eine gründliche Reinigung und eine monatelange Austrocknung des Hochbehälters half dem Übel nicht ab. Die Entwicklung mußte anscheinend im Rohrnetz weitergehen können. Dann aber konnten nur Tiere vorhanden sein, welche die Fähigkeit hatten, die Kopulation im Imaginalzustand auszuschalten. Es mußten also parthenogenetische Mücken sein. Diese Ansicht hatte sich nach der Art des Auftretens der Plage bald bei der zuerst herangezogenen Untersuchungsbehörde als zum mindesten in Betracht kommend, dann als allein möglich herausgebildet.

Es wäre naheliegend, an pädogenetische Fortpflanzung zu denken. Jedoch liegt in der Tat einfache Parthenogenese vor. Nach der Beobachtung der Eiablage einer parthenogenetischen Chironomidenpuppe (*Chironomus grimmi*, ebenfalls eine *Stylotanytarsus*!) durch *Grimm* (1870) trat die Streitfrage auf, ob die Puppe Eier legen kann, d. h. ob man diese Chironomide als pädogenetisch bezeichnen darf. Das ist bestritten worden, weil ja die Puppe wegen der geschlossen umhüllenden Puppenhaut keine Öffnungen besitzt, um ihre Geschlechtsprodukte nach außenhin abzustoßen. Andererseits ist beobachtet worden, daß sich die ganze embryonale Entwicklung im Puppenkörper vollzogen hat (ZAVŘEL). In den Zuchten bei unserer als Schädling auftretenden Art *Stylotanytarsus inquilinus* war es das übliche, daß die Mücken ausschlüpften und dann meist sofort darauf zur Eiablage kamen. Gelegentlich traten sog. „schlüpftote" Puppen auf. Bei diesen war noch die Rückennaht geplatzt, der Thoraxrücken war etwas vorgedrängt worden, und in den freien Analteil der Puppenexuvie hinein waren dann von der *Imago* die Eier abgelegt worden. Es kam auch vor, daß bei völlig geschlossener Puppe die Eier zwischen Abdomen und Exuvie lagen und dann bei ihrer Entwicklung und der dadurch bedingten Vergrößerung ihres Volumens die Exuvie sprengten. Die Umwandlung von Larve zur Mücke geht so schnell vonstatten, das Puppenstadium ist von so kurzer und gleitender Dauer, und die Eier werden erst am Ende des Puppenstadiums abgelegt, in dem ja schon ein völlig entwickeltes Insekt, eine Mücke, vorhanden ist, so daß die Pädogenese überhaupt nur eine scheinbare ist. Demnach ist *Stylotanytarsus* nicht als pädogenetisch, sondern als parthenogenetisch anzusehen.

Die Bestätigung der Vermutung, daß Parthenogenese im Spiele sei, konnten wir erteilen, als wir nach den ersten von uns durchgeführten Zuchten in der ersten Puppenhaut die Zugehörigkeit der Tiere zur Gattung *Stylotanytarsus* als sicher festlegen konnten. Diese Gattung der *Paratanytarsus*-gruppe innerhalb der Sectio *Tanytarsus genuinus*

(*Chironomidae*) ist als parthenogenetisch bekannt. Das natürliche Wohngebiet der *Stylotanytarsus*-larven scheint in flachen, kleinen Wasseransammlungen zu liegen. Die Tiere sind, wie allgemein die Tanytarsiinen, sauerstoffliebend. Ihr bescheidenes Nahrungsbedürfnis und der gute Sauerstoffgehalt des Wassers hatte die Tiere zufällig in der Wasserleitung ein günstiges Milieu finden lassen, in dem die Entwicklung üppig vorwärtsgetrieben werden konnte. Die durchschnittliche Larvenmenge betrug etwa wöchentlich 5—6 Stück, die an mit Leinenläppchen umwickelten Zapfhähnen gefangen wurden. Ganz ungewöhnlich stark war die Rohrleitung mit Larven besetzt Ende Juli 1939, als 50—60 Larven pro Liter Wasser festgestellt wurden. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß diese Zahlen in hohem Maße Zufallsergebnisse darstellen; denn erstens werden nicht alle Wasserleitungsrohre gleichmäßig besetzt gewesen sein (wie auch Ausschnittproben ergaben), und zweitens (das ist viel wichtiger!) bauen sich die Larven Wohnröhren, in denen sie einen so geringen Druckstrom, wie er üblicherweise in einer Wasserleitung herrscht, sehrwohl aushalten können, ohne mitgerissen zu werden. Demnach muß also der wahre Befall viel stärker gewesen sein, als es die Proben zeigten. In unseren Zuchten konnten wir im Laufe eines Jahres bis zu 8 Generationen parthenogenetischer Mücken züchten. Männchen traten während der 3jährigen Versuchsdauer nicht auf. Wenn also jedes schlüpfende Tier ein Weibchen ist und im Durchschnitt nur etwa 40 Eier (wie hier festgestellt) ablegt, so ergibt das innerhalb weniger Generationen eine Larvenmenge, die in kurzer Zeit zu einer ernsthaften Bedrohung einer Trinkwasserleitung werden kann. Nicht in gesundheitlicher Beziehung für die Verbraucher, obwohl eine Erhöhung der Keimzahl des Wassers in solchen Fällen, jedoch nicht an *Bacterium coli*, stattfindet; aber man kann aus ästhetischen Gründen den Haushaltungen nicht ein durch darin herumschwimmende Mückenlarven verunreinigtes Brauchwasser vorsetzen!

Eine Bekämpfung war also dringend geboten! In ähnlichen Fällen wird üblicherweise eine Aufschwemmung von Pyrethrum-Insektenpulver angewendet, das in die befallenen Rohrleitungen hineingedrückt wird. Nach Füllung der Leitungen werden dann durch das möglichst gleichzeitige Öffnen aller Entnahmestellen sämtliche Leitungswege unter Desinfektion gestellt. Nach einer Einwirkungsdauer von etwa einem Tag ist gewöhnlich mit Sicherheit auf Erfolg zu rechnen. Nichts davon hier in unserem Falle! Im Laufe zweier Jahre waren 8 Spülungen, mehrere davon mit 48stündiger Dauer, notwendig, um die Plage wenigstens in Schranken zu halten.

Wir überprüften alle Ernährungs-, chemischen und physikalischen Bedingungen, die das Leben der Larven beeinflussen konnten, um zu versuchen, daraus rasch wirkende Bekämpfungsmaßnahmen vorzuschlagen — jedoch ohne Erfolg. Die Larven sind von einer geradezu ungeheuren Genügsamkeit. In der Wasserleitung leben sie von Eisenbakterien in dem wenigen Eisenhydroxydschlamm, aus dem sie auch ihre Wohnröhren bauen. Ein wirksames Unterdrücken der Eisenbakterien soweit, daß die Larven keine Nahrung mehr fänden, ist nicht möglich. (In Zuchten mit Hungerkuren lebten unter stark eingeschränkten Raum- und Entwicklungsbedingungen z. B. von 22 Larven nach 9 Monaten noch 7 Stück, also 32%.) Auch eine Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes in der Trinkwasserleitung ist nicht angängig, obwohl das theoretisch das wirksamste Mittel gegen *Tanytarsus*larven sein könnte. Bekannt ist uns das verschiedene Einwirken von Licht und Dunkelheit auf die Entwicklung von *Chironominen* der *thummi*-Gruppe. Larven schlüpfen nicht, wenn die Eischnüre in völliger Dunkelheit gehalten werden. Diesen Einfluß auf die ersten Entwicklungszustände hatte die Dunkelheit in den Leitungsröhren offenbar nicht. Temperaturversuche mit Larven wurden angesetzt, um vielleicht dadurch ein Zurückspringen in normalen Fortpflanzungsgang und damit das Auftreten von Männchen zu erreichen. Solche Versuche zeigten aber nur, daß unter günstigen wie ungünstigen Temperaturbedingungen die Parthenogenese nicht zu beeinflussen ist.

Als die Parthenogenese dieser Schädlinge bekannt wurde, glaubte man sie damit erklären zu können, daß die Tiere unter den außergewöhnlichen Umständen, unter denen sie in der Wasserleitung leben müssen, vor allem wegen der besonderen Druckverhältnisse — es herrscht in der Wasserleitung ein Überdruck von 1,5 Atmosphären —, parthenogenetisch geworden sein könnten. Wir konnten aber sogleich auf Grund unserer Kenntnis der parthenogenetischen Gattung *Stylotanytarsus* eindringlich darauf hinweisen, daß die Parthenogenese nicht neu erworben, sondern obligatorisch sei. Der physikalische Grund, die geringe Druckerhöhung, kann keine Rolle im Leben der Chironomiden spielen, da dies für sie nichts anderes bedeutet als ein Aufenthalt in 15 m Wassertiefe. Die Substanz der Wassertiere ist außerordentlich wasserhaltig, dazu gerade diejenige der Chironomidenlarven besonders (83—87%). Nach den Gesetzen der Hydrostatik wird der Druck im Wasser gleichmäßig fortgeleitet. Anpassungen der Tiere an die Wirkungen des Druckes sind daher weniger nötig, und demnach ist es auch nicht denkbar, hieraus einen spontanen Übergang zur Parthenogenese zu begründen. Es wäre sicherlich sehr bequem gewesen, durch Herabsetzung des Druckes in der Wasserleitung die Tiere auf normale Fortpflanzung zu bringen. Dann hätten sie nicht für alle Stadien das für ihre Existenz erforderliche Medium gefunden: der Luftraum für die Imagines hätte gefehlt, und man wäre leicht der Plage enthoben worden.

Natürlich hatte man anfangs wegen der ganz ungewöhnlichen Mißerfolge in der Bekämpfung immer wieder die Befürchtung, es könne sich irgend-

wo eine nicht auffindbare dauernde Quelle neuer Zufuhr befinden. Ein weiteres oder erneutes Eindringen von Tieren von außenher lehnten wir auf Grund der vorgenommenen Abschirmungen immer wieder ab, fanden vielmehr von vornherein die Quelle neuer Zufuhr in der Parthenogenese der Tiere. Die Parthenogenese ist es ja gerade, welche die Bekämpfung der Schädlinge so erschwerte; denn wenn trotz aller Maßnahmen (Trockenlegen des Hochbehälters, Spülungen der Leitungen) auch nur ein kurzes Rohrstück der Wasserleitung nicht von der Spülflüssigkeit durchströmt wurde, so konnten die dort ungehindert lebenden Larven nach nicht langer Zeit wieder eine neue Plage heraufbeschwören. Nach 2 Jahren erst waren die Schädlinge ausgerottet. Wir mußten mehrmals vorschlagen: Eine heilsame Bekämpfung scheint nur dadurch gegeben zu sein, daß die Vernichtungsmaßnahmen von Zeit zu Zeit wiederholt werden. So konnten wir auf Grund theoretischen Wissens von der Lebens- und Fortpflanzungsweise des Schädlings, wenn auch nicht direkt für die Praxis helfend eingreifen, doch aber auf Schwierigkeiten, die bei der Bekämpfung in Betracht gezogen werden mußten, beratend hinweisen.

Die Veranlassung, uns zu diesem Chironomidenschädlingsfall heranzuziehen, war, wie so häufig, eigentlich eine klaffende Lücke in der Insektenliteratur! Denn: wer als Hydrobiologe oder Entomologe, sei es für theoretische Forschungen oder für den praktischen Bedarf engere Bekanntschaft mit Chironomiden gemacht hat und in die Lage gekommen ist, Larven oder Puppen dieser Dipteren bestimmen zu müssen, wird immer wieder ein zusammenfassendes Bestimmungswerk über Chironomidenlarven und -puppen vermissen. Vorarbeiten für ein solches Werk sind seit langen Jahren in Gang. Das dauernde Hinzukommen neuer Arten und neuer Metamorphosereihen aus verschiedensten Biotopen und verschiedensten geographischen Regionen läßt einmal ein umfassendes Chironomidenwerk erhoffen, an dem die Hydrobiologische Anstalt in Plön ausschlaggebenden Anteil haben wird.

Literatur.

H. M. Jettmar, Insekten und andere Kleinlebewesen in Wasserwerken. Z. österr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner **76**, 1—10 (1936). — Fr. Krüger, Parthenogenetische Stylotanytarsuslarven als Bewohner einer Trinkwasserleitung. Arch. f. Hydrobiol. **38**, 214 bis 253 (1941). — F. Peus, Zuckmückenplage in Hallen- und Sommerbädern. Kl. Mitt. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene **7**, 277—279 (1931). — P. Phillipp, Parthenogenese, Geschlechterverhältnis und Gynandromorphismus bei Chironomiden. Entomol. Rdsch. **54**, 45—50 (1936). — A. Thienemann, Die Chironomidenforschung in ihrer Bedeutung für Limnologie und Biologie. Biol. Jaarboek Koninkl. Natuurwet. Gen. Dodonaea **6**, 107—154 (1939). — J. Wilhelmi, Mücken als Schädlinge einer Trinkwasserversorgungsanlage. Z. Desinf. **20**, 82—85 (1928).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Zur Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des die l-Peptid- und d-Peptid-Spaltung verursachenden Enzyms.

Trennung der beiden Wirkungen.

Setzt man Glycerinauszüge aus menschlichen Organen, die l-Leucylglycin *und* d-Leucylglycin gut zu spalten vermögen[1]), bei ungünstiger Wasserstoffionenkonzentration höherer Temperatur aus, so verändert sich ihr Spaltungsvermögen gegenüber der l- und d-Komponente, und zwar zu ungunsten der d-Komponente, bis schließlich nur noch Wirksamkeit gegenüber der l-Komponente vorhanden ist.

Die gleiche Erscheinung kann beobachtet werden, wenn man wäßrige Auszüge aus Keimpflanzen[2]) einer Dialyse gegen destilliertes Wasser unterwirft. Bei genügend langer Dialyse resultieren Dialysate, die das Spaltungsvermögen gegenüber der d-Komponente (auch bei Zusatz der nach außen dialysierten Stoffe) praktisch vollständig verloren haben.

Damit ist zum erstenmal eine Trennung der beiden Wirkungen durchgeführt. Dieses Trennungsverfahren gehört nicht zu den elegantesten Verfahren, über die die moderne enzymchemische Methodik verfügt. Das Ergebnis regt aber zu Versuchen mit anderen Trennungsmethoden an und *ermöglicht außerdem eine Stellungnahme zu einer bisher völlig offenen Frage auf dem Spezifitätsgebiet.*

Es ist unentschieden, ob die *Spaltung der beiden optischen Antipoden* durch *ein und dasselbe Enzym* herbeigeführt wird oder ob dafür *verschiedene, spezifische Enzyme* verantwortlich zu machen sind. Bei dieser grundlegenden Frage sollen von vornherein einige feinere Möglichkeiten mitberücksichtigt werden: Für den Fall, daß *ein und dasselbe Enzym* wirksam ist, also *relative Spezifität* vorliegt, kann ein und dieselbe aktive Gruppe die Katalyse bewirken. Es ist aber auch möglich, daß an ein und demselben Träger verschiedene aktive Gruppen sitzen, die sich den Substrat-Antipoden gegenüber ungleich verhalten, ohne daß es durch die üblichen *schonenden* Vornahmen gelingt, sie zu trennen. Ein Vorbild dafür haben wir in der Leberesterase des Menschen[3]). Und die dritte Untermöglichkeit bestände darin, daß die Fähigkeit für die d-Peptid-Spaltung dann auftritt, wenn gewisse Begleitstoffe eine Spezifitäts-Abwandlung oder -Erweiterung bewirken. Auch hierfür gibt es ein Vorbild: Die Änderung der optischen Spezifität verschiedener Esterasen bei Zusatz gewisser Substanzen[3, 4, 5]), z. B. Alkohol, Strychnin usw. Kommen aber *verschiedene, spezifische Enzyme* für die Antipoden-Spaltung in Betracht, so ist eine Entscheidung unter folgenden zwei Möglichkeiten zu treffen: Entweder ist die d-Peptid-Spaltung durch „d-Peptidasen" im strengsten Sinne des Wortes, also durch Enzyme mit *absoluter optischer Spezifität*, bedingt, oder es macht — was wir allerdings nicht annehmen möchten — eine Racemase die d-Peptide der Spaltung durch die bekannten l-Peptidasen erst zugänglich.

In den meisten bisherigen Untersuchungen über *d-Peptid-Spaltung* ist von „*d-Peptidasen*" die Rede. Auf ihre Existenz schloß man aus der „Analogie zu den bisher bekannten l-Peptidasen". Dieser Schluß ist voreilig und unbegründet; es kann bisher nicht als bewiesen gelten, daß die l-Peptid-Spaltung durch Enzyme mit *absoluter* Spezifität verursacht wird. Neuere Beobachtungen, nämlich die Entdeckung gerade der d-Peptid-Spaltung sowie der Blockierung der d-Peptid-Spaltung im d,l-Peptid-Versuch[6]), veranlassen eine kritische Stellungnahme zu der bisherigen Annahme einer absoluten Spezifität der Peptidasen. Auf dem Boden der neuen Erkenntnisse müssen neue experimentelle Grundlagen für diese Voraussetzungen geschaffen werden. Auch die von uns kürzlich mitgeteilte Tatsache[2]): „in Versuchen mit Manganzusatz geht die d-Peptid-Spaltung je nach Herkunft und Gewinnung des Enzyms 35 bis 70mal langsamer

vor sich", beweist noch nicht das Vorliegen eines von Fall zu Fall variierenden Gemisches von l- und d-Peptidasen.

Wenn man zunächst von der Erörterung der Verhältnisse absieht, die durch Dissoziation von Holoenzym in Apoenzym und Koenzym gegeben sein könnten, so ist es naheliegend, die *Trennung der beiden Wirkungen* als *Trennung zweier Enzym-Individuen durch selektive Zerstörung zu deuten*. Eine weitere Förderung der Frage darf man durch Anwendung *schonenderer* Verfahren erwarten, die es zugleich erlauben, beide Wirkungen getrennt voneinander zur Entfaltung zu bringen.

Experimentelle Belege.

1. *Der Versuchsansatz.* Der Versuchsansatz beträgt 10 ccm; er enthält 0,188 g d,l-Leucylglycin (= 5 ccm einer Stammlösung, die in 100 ccm 3,76 g Dipeptid und 6 ccm $^n/_1$-Kalilauge enthält; p_H der Lösung ist 7,8) bzw. 0,094 g d-Leucylglycin. Die Reaktionslösung ist also hinsichtlich *jeder* optischen Komponente 0,05molar. An Enzymlösung wurden jeweils 4 ccm und an Manganochloridlösung so viel zugegeben, daß das $MnCl_2$ in 0,001molarer Lösung vorliegt. Der fertige Versuchsansatz wurde noch mit 10 Tropfen Toluol versetzt. Die Versuchstemperatur betrug 37° C. In der Untersuchungsprobe von 1,0 ccm zeigt bei Anwendung des Titrationsverfahrens von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz 1,00 ccm $^n/_{20}$ alkoholischer Lauge beim d-Peptid-Versuch 100 %, beim d,l-Peptid-Versuch 50 % Spaltung an.

Die Werte der Aciditätszunahme in den Versuchen: Enzymlösung ohne Substrat bzw. Enzymlösung + Zusätze ohne Substrat sind in den nachfolgend angeführten Werten bereits in Abzug gebracht.

Für den Enzym-Mengen-Vergleich benützen wir im Falle des *tierischen* Enzyms (siehe III. Mitteilung zur Kenntnis der Peptidasen, Biochem. Z., im Druck) d- und l-Leucylglycin-Peptidase-Einheiten (d–L-P-E und l–L-P-E); ist die Bestimmung in Anwesenheit von Mangan durchgeführt, so erhalten die Einheitenbezeichnungen noch ein +-Zeichen, z. B. d–L-P-E+.

2. *Beispiel für ein tierisches Enzympräparat.* Ein Glycerinauszug aus Carcinomgewebe der menschlichen Brustdrüse (1 Gew.-T. frisches, fein zerriebenes Gewebe + 3 Gew.-T. 86proz. Glycerin, 4 Tage bei Zimmertemperatur extrahiert) zeigt unter unseren Versuchsbedingungen gegenüber d-Leucylglycin und l-Leucylglycin folgende Wirkung:

Versuchsdauer in Stunden	Aciditätszuwachs (ccm $^n/_{20}$-Lauge) in 1 ccm Unters.-Probe (Prozent Spaltung)			
	d-Leucylglycin		d, l-Leucylglycin	
$^1/_4$	—	—	0,70	(35 %)
4	0,51	(51 %)	—	—
7	0,73	(73 %)	—	—

Derselbe Glycerinauszug, mit einigen Tropfen $^n/_1$-Ammoniaklösung auf p_H = etwa 8,5 gebracht und 10 Minuten bei 70° C gehalten:

Versuchsdauer in Stunden	Aciditätszuwachs (ccm $^n/_{20}$-Lauge) in 1 ccm Unters.-Probe (Prozent Spaltung)			
	d-Leucylglycin		d, l-Leucylglycin	
$^1/_4$	—	—	0,40	(20 %)
4	0,02	(2 %)	—	—
23	0,11	(11 %)	—	—

Eine andere Probe desselben Glycerinauszugs, mit einigen Tropfen 2n-Essigsäurelösung auf p_H = etwa 4,5 gebracht und 10 Minuten bei 70° C gehalten:

Versuchsdauer in Stunden	Aciditätszuwachs (ccm $^n/_{20}$-Lauge) in 1 ccm Unters.-Probe (Prozent Spaltung)			
	d-Leucylglycin		d, l-Leucylglycin	
$^1/_4$	—	—	0,08	(4 %)
1	—	—	0,28	(14 %)
23	0,00	(0 %)	—	—
46	0,00	(0 %)	—	—

Durch *Darstellung der Wirksamkeit mit Hilfe von Enzym-Einheiten* wird das Ergebnis noch übersichtlicher:

Es enthalten 4 ccm Glycerinauszug (d. i. die im 10 ccm-Vers.-Ans. vorhandene Menge):

vor der selektiven Zerstörung:

5,3 d–L-P-E+ und 116,7 l–L-P-E+

nach der selektiven Zerstörung bei p_H = 8,5:

0,2 d–L-P-E+ und 66,7 l–L-P-E+

nach der selektiven Zerstörung bei p_H = 4,5:

0,0 d–L-P-E+ und 13,3 l–L-P-E+

3. *Beispiel für ein pflanzliches Enzympräparat.* Enzymlösung: Wäßriger Auszug aus Keimlingen und Primordialwurzeln der Gerste (1 Gew.-T. luftgetr. Präp. + 10 Gew.-T. dest. Wasser, 2 Stunden bei Zimmertemperatur extrahiert):

Nach einer Kurzdialyse ergaben sich folgende Wirksamkeiten:

Versuchsdauer in Stunden	Aciditätszuwachs (ccm $^n/_{20}$-Lauge) in 1 ccm Unters.-Probe (Prozent Spaltung)			
	d-Leucylglycin		d, l-Leucylglycin	
$^1/_2$	—	—	0,46	(23 %)
$^3/_4$	—	—	0,70	(35 %)
8	0,10	(10 %)	1,28	(64 %)
72	0,86	(86 %)	1,86	(93 %)

Nach etwa 18stündiger Dialyse waren die Wirksamkeiten:

Versuchsdauer in Stunden	Aciditätszuwachs (ccm $^n/_{20}$-Lauge) in 1 ccm Unters.-Probe (Prozent Spaltung)			
	d-Leucylglycin		d, l-Leucylglycin	
$^1/_2$	—	—	0,30	(15 %)
96	0,10	(10 %)	1,10	(55 %)
192	0,14	(14 %)	1,16	(58 %)

Während die Wirksamkeit gegenüber der l-Komponente nach 18stündiger Dialyse noch etwa $^2/_3$ der Aktivität des Kurzdialysates betrug, sank sie hinsichtlich der d-Komponente auf etwa $^1/_{12}$. In Versuchen unter Zugabe der im Vakuum eingeengten Außenflüssigkeit der Dialyse ergab sich praktisch das gleiche Bild.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Aufbewahrung von wäßrigen Auszügen aus Keimpflanzen bei verhältnismäßig *günstigen* p_H- und Temperaturbedingungen die Abnahme der Wirksamkeit gegenüber *beiden* optischen Antipoden eine ziemlich *gleichmäßige* ist. So ging die Wirksamkeit eines Auszuges aus Keimpflanzen der Gerste bei 3tägiger Aufbewahrung bei p_H = 6 (ursprüngliches p_H des Auszuges) und 37° C gleichmäßig auf etwa die Hälfte und bei 3tägiger Aufbewahrung eines anderen Anteils bei p_H = etwa 7,8 und 37° C gleichmäßig auf etwa $^1/_5$ zurück.

Tübingen, Pharmazeutische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, den 3. August 1941.

E. Bamann. O. Schimke.

---

1) Über d-Peptid-Spaltung durch *menschliche Gewebe*, vor allem solche, in denen sich *dauernd Zellreifungs-* bzw. *Regenerationsvorgänge* abspielen, und solche, die durch *Neubildung unreifer Zellen* charakterisiert sind, berichten wir in der III. Mitteilung zur Kenntnis der Peptidasen, Biochem. Z., im Druck.

2) E. Bamann u. O. Schimke, Naturwiss. **29**, 365 (1941). — II. Mitteilung zur Kenntnis der Peptidasen. Biochem. Z., im Druck.

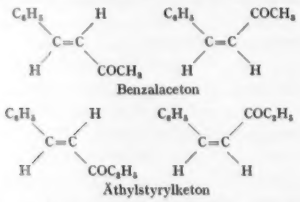
3) G. M. Schwab, E. Bamann u. P. Laeverenz, Hoppe-Seylers Z. **215**, 121 (1933).

4) E. Bamann u. P. Laeverenz, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 394 (1930).

5) E. Bamann u. P. Laeverenz, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 897 (1931).

6) E. Bamann u. O. Schimke, Naturwiss. **29**, 515 (1941).

Experimenteller Nachweis der cis-trans-Isomerie bei Benzalaceton und Äthylstyrylketon.



Bei der Darstellung beider Substanzen aus Benzaldehyd und dem entsprechenden Keton in alkalischer Lösung erhält man zunächst keine reinen farblosen Produkte mit scharfem Schmelzpunkt, sondern gelbe, klebrige Kristalle[1]). Bei der fraktionierten Destillation erhält man außer der noch schwach gelben Hauptfraktion einen stark gelb gefärbten, nur teilweise kristallisierbaren Vorlauf, der um etwa 5° tiefer übergeht. (Fp. der reinen Substanzen: Benzalaceton 41°, Äthylstyrylketon 38,5°.) Vermutlich erhält man also bei der Darstellung ein Gemisch beider Isomeren. Ältere Präparate zeigen außerdem, wohl unter Einwirkung des Lichtes, Gelbfärbung unter teilweiser Verflüssigung. Auch konnte GETMAN nach Belichtung eine Änderung des Brechungsindex feststellen[2]).

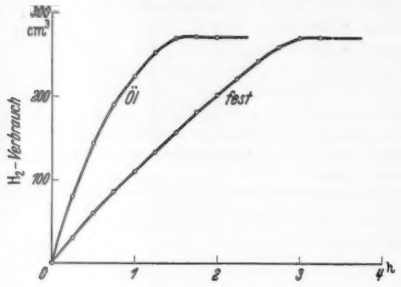


Fig. 1.

Bei unseren Versuchen gingen wir von schmelzpunktsreinem, farblosem Benzalaceton bzw. Äthylstyrylketon aus. Bei Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe zeigte sich schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung. Die Bestrahlung wurde bis 150 Stunden ausgedehnt. Bei fraktionierter Destillation erhält man außer dem als Hauptfraktion übergehenden unveränderten Ausgangsprodukt als Vorlauf ein gelbes Öl. Während beim Benzalaceton nach einiger Zeit wieder Kristalle des Ausgangsproduktes auftreten, erhielten wir beim Äthylstyrylketon ein zeitlich unveränderliches Produkt, mit dem die folgenden Untersuchungen durchgeführt wurden.

Elementaranalyse und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) gaben die für Äthylstyrylketon zu erwartenden Werte.

Molekulargewicht: ber. 160 Elementaranalyse[3]) ber. C 82,5%
gefunden Öl 160 H 7,5
fest 159 gefunden Öl C 82,4
H 7,64
fest C 82,4
H 7,57

Die Molrefraktion ergab für das Öl 51,73 ccm gegenüber 53,04 ccm für das feste Äthylstyrylketon (für die Na-*D*-Linie).

Die Hydrierungsgeschwindigkeit mit Pd auf $BaSO_4$ als Katalysator in Äthanol als Lösungsmittel war für das Öl rund doppelt so groß wie für das feste Äthylstyrylketon, wobei beide Präparate schließlich genau gleiche Mengen Wasserstoff aufnahmen (vgl. die Fig.).

Das gewonnene Öl dürfte demnach ein Gemisch der cis-trans-Isomeren darstellen.

Wien, I. Chemisches Institut der Universität, im August 1941. E. BARONI. H. SEIFERT.

[1]) H. ALGEYER, Diss. I. chem. Inst. d. Univ. Wien 1939. — E. SCHMITZ, Diplomarbeit I. chem. Inst. d. Univ. Wien 1940.

[2]) F. H. GETMAN, J. amer. chem. Soc. 45, 539.

[3]) Ausführung: Mikrolabor Dr. K. Horeyschy, Wien IX, Währinger Str. 42.

Reindarstellung des Isotops ^{86}Kr im Trennrohr.

Vor einigen Monaten teilten wir mit, daß wir uns mit der Abspaltung reiner Kryptonisotope aus dem natürlichen Elementgemisch befassen[1]). Dabei konnten wir zunächst 800 ccm eines Gemisches von 78% ^{86}Kr, 22% ^{84}Kr und etwa 0,2% ^{83}Kr gewinnen (s. Fig. 1, Aufnahme 2). Dieses Gasgemisch wurde auf 1200 ccm vermehrt und in der 27 m langen Trennrohranlage des Instituts weiter verarbeitet. Es wurden insgesamt 500 ccm eines Gases abgetrennt, das nach dem Massenspektrogramm aus ^{86}Kr mit einer Reinheit von 99,5% besteht (Aufnahme 3). An dem leichten Ende erhielten wir eine Gasprobe von etwa 150 ccm, in der vorzüglich das Isotop ^{84}Kr angereichert ist (s. Aufnahme 4).

Wie man auf der Originalplatte erkennt, enthält dieses Gas noch merkliche Mengen (~2%) ^{83}Kr, die wegen des geringen Massenunterschiedes gegenüber ^{84}Kr nur schwierig abzutrennen sind. Prinzipiell muß sich aber auch dieses Isotop auf folgendem Wege rein darstellen lassen:

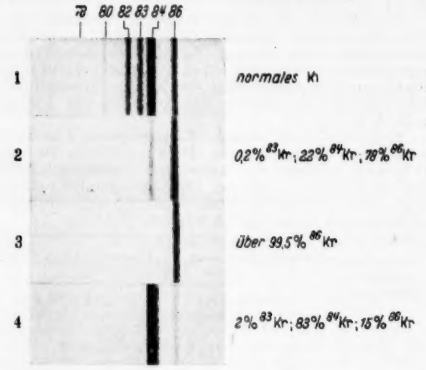


Fig. 1. Massenspektrogramme verschiedener Kryptonproben; aufgenommen von R. HERZOG und A. BÖNISCH.

1. Man spaltet aus gewöhnlichem Krypton am *leichten* Ende möglichst die Isotope ^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr und die Hauptmenge von ^{83}Kr ab.

2. Aus dem verbleibenden Rest gewinnt man auf der *schweren* Seite ein Gemisch von ^{84}Kr und ^{86}Kr, das kein ^{83}Kr mehr enthält.

3. Dieses rein binäre Gemisch wird dazu verwendet, um nun wieder auf der *leichten* Seite in einem Trennrohr reines ^{84}Kr abzutrennen.

Die Kontrolle der bisherigen Trennversuche geschah mit der Gaswaage; die Bestätigung der Reindarstellung des ^{86}Kr verdanken wir aber ausschließlich Herrn Dozenten Dr. R. HERZOG und seinem Mitarbeiter Dr. A. BÖNISCH in Wien. Beiden Herren sind wir für die Erlaubnis der Wiedergabe ihrer Aufnahmen und für ihre monatelange, uneigennützige Mitarbeit zu größtem Dank verpflichtet.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, den 16. Juli 1941. K. CLUSIUS. G. DICKEL.

[1]) K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. 28, 711 (1940).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Springer-Verlag in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

Handbuch der Lebensmittelchemie

in neun Bänden

Begründet von **A. Bömer, A. Juckenack** und **J. Tillmans**

Herausgegeben von

E. Bames, Berlin, **B. Bleyer**, München, **J. Grossfeld**, Berlin

Achter Band: **Wasser und Luft**

In drei Teilen

Zuletzt erschien: **Dritter Teil:**

Untersuchung und Beurteilung des Wassers II

Bearbeitet von

W. Dick, R. Fresenius, W. M. Hartmann, H. Holthöfer, S. W. Souci

Schriftleitung: **B. Bleyer** und **S. W. Souci**

Mit 52 Abbildungen. X, 347 Seiten. 1941. RM 45.—; gebunden RM 48.50

Inhaltsübersicht:

Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer. Von Professor Dr. R. Fresenius-Wiesbaden, unter Mitwirkung von Dr. W. Dick-Wiesbaden und W. M. Hartmann-Wiesbaden. — Allgemeines. — Einteilung und Charakterisierung der Mineralwässer. — Umfang der Untersuchung. — Die Untersuchung von Mineralwasser. — Arbeiten an Ort und Stelle. — Arbeiten im Laboratorium. — Berechnung der endgültigen Analysenergebnisse. — Die Beurteilung von Mineralwasser. — Künstliche Mineralwässer. — Die Untersuchung von Quellensinter. — Die Untersuchung und Beurteilung von Mineralwassersalzen. — Die Untersuchung von Mutterlaugen. — Badepräparate. — Die Untersuchung von Emanationslösungen. — **Charakteristik, Unteruchung und Beurteilung der Peloide (Torfe, Schlamme, Erden).** Von Dozent Dr. phil. habil. S. W. Souci-München mit Beiträgen von Dr. W. Benade-Berlin. — Einführung. — Definition der Peloide. — Geologische Klassifikation der Peloide. — Naturgeschichtliche Beschreibung der Peloide. — Verwendung der Peloide zu Heilzwecken. — Untersuchung der Peloide. — Untersuchungsplan. — Probenahme. — Mit der Probenahme zu verbindende Arbeiten an Ort und Stelle. — Vorbereitung der Proben für die Untersuchung. — Mikroskopische Untersuchung. — Chemische Untersuchung. — Physikalische Untersuchung. — Darstellung der Untersuchungsergebnisse. — Beurteilung der Versuchsergebnisse. — **Deutsche Gesetzgebung über Wasser (Die Verordnung über Tafelwässer.)** Von Oberlandesgerichtspräsident i. R. Dr. jur. H. Holthöfer-Berlin. — Sachverzeichnis.

Erster Teil: **Technologie des Wassers.** Schriftleitung: B. Bleyer und W. Diemair.
Mit 421 Abbildungen. XVII, 745 Seiten. 1939. RM 108.—; gebunden RM 111.60

Inhaltsübersicht:

Trink- und Brauchwasser. — Häusliches und städtisches Abwasser. — Gewerbliche und industrielle Abwässer. Von Dr. F. Sierp-Essen. — Kesselspeisewasser und seine Pflege. Von Dr. A. Splittgerber-Berlin. — Deutsche Gesetzgebung über Wasser. Von Oberlandesgerichtspräsident i. R. Dr. jur. H. Holthöfer-Berlin. — Sachverzeichnis.

Zweiter Teil: **Untersuchung und Beurteilung des Wassers I. — Luft.**
Schriftleitung: B. Bleyer und S. W. Souci. Mit 126 Abbildungen. XVIII, 619 Seiten. 1940.
RM 84.—; gebunden RM 87.60

Inhaltsübersicht:

Untersuchung und Beurteilung des Wassers I. Untersuchung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Untersuchung des Abwassers. Von Dipl.-Chem. Dr. Wo. Olszewski-Dresden. — Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers. Von Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. med. O. Spitta-Hildesheim. — Biologie des Trinkwassers. Von Univ.-Prof. Dr. Dr. R. Kolkwitz-Berlin. — Beurteilung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Beurteilung des Abwassers. Von Geheimen Regierungsrat Professor Dr. med. O. Spitta-Hildesheim und Dipl.-Chem. Dr. Wo. Olszewski-Dresden. — Untersuchung und Beurteilung des Kesselspeisewassers und Kesselwassers. Von Dozent Dipl.-Chem. Dr. A. Splittgerber-Berlin. — Untersuchung der chemischen Zusatzmittel zur Aufbereitung des Trinkwassers, Brauchwassers, Abwassers und Kesselspeisewassers. Von Dozent Dipl.-Chem. Dr. A. Splittgerber-Berlin. — Hydrologie, mit besonderer Berücksichtigung der Mineralquellen. Von Prof. Dr. R. Kampe-Bad Ems. — Luft. Von Prof. Dr. med. H. Lehmann†-Berlin und Dr. phil. A. Heller-Berlin. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Glastechnische Fabrikationsfehler

Von

Hans Jebsen-Marwedel

Dr. phil., Gelsenkirchen

Herausgegeben mit Unterstützung
der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft

Mit 441 Abbildungen und einer mehrfarbigen Tafel. IX, 295 Seiten. 1936

RM 45.—; gebunden RM 48.60

Die Technologie des Werkstoffes Glas wird in dem vorliegenden Buche von der Seite aufgerollt, die sowohl den industriellen Betrieben als auch den Forschungsstätten zeigt, wie reichhaltig die Problematik auf diesem Gebiete ist.

Die aus praktischer Erfahrung stammende, auf wissenschaftlicher Grundlage erfolgte Bearbeitung des Gegenstandes soll eine als wesentlich empfundene Lücke schließen: Die Entwicklung auf dem Gebiete des Glases hatte — durch die bis in jüngste Zeit fortdauernde handwerkliche Ausübung der altangesehenen Glasmacherkunst — sprunghaft aus einem technisch bis auf wenige Ausnahmen zurückgebliebenen Empfinden für den Stand der Dinge mitten hinein in die Wissenschaft geführt. Die Fülle des an wissenschaftlicher Arbeit Dargebotenen konnte in den technischen Betrieben nicht mehr aufgenommen werden. Mit den „Glastechnischen Fabrikationsfehlern" wird versucht, eine unmittelbare Verbindung herzustellen zwischen Wissenschaft und Technik, die es jedem Fachgenossen erlaubt, in fortschrittlicher Weise in die Zusammenhänge wissenschaftlicher Forschungsarbeit und technisch-betrieblicher Erfahrungen einzudringen. Der Reichtum des Buches an Bildern verleiht ihm den Charakter eines Atlas, dessen Anschauungsvorlagen wesentlich zum Verständnis beitragen und auch dem weniger Geschulten die Einarbeitung leicht machen. — Das angeführte umfangreiche Schrifttum leitet hinüber zur vertieften Beschäftigung mit dem einzelnen Gegenstand.

Glastechnische Tabellen

Physikalische und chemische Konstanten der Gläser

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten

Mit besonderer Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V.
herausgegeben von

Professor Dr. **Wilhelm Eitel,** Berlin, Professor Dr. **Marcello Pirani,** Berlin,
und Professor Dr. **Karl Scheel,** Berlin

Mit zahlreichen Textfiguren. XII, 714 Seiten. 1932

RM 145.—; gebunden RM 149.80

Der Inhalt des Ganzen ist in 3 große Hauptabschnitte gegliedert, von denen der erste Teil die Glasbildenden Systeme in allgemeinen Linien darstellt. Im zweiten Teil, der eigentlichen Datensammlung, sind die physikalischen Eigenschaften und die Konstanten der chemischen Widerstandsfähigkeit behandelt. Der dritte Teil enthält die Zusammensetzungen sämtlicher untersuchter Gläser systematisch nach folgender Einteilung geordnet: I. Einstoffsysteme. II. Zweistoffsysteme. III. Alkali-Kalk-Silikate (bis 1% Al_2O_3). IV. Alkali-Kalk-Tonerde-Silikate. V. Alkali-(CaO, MgO, SrO, ZnO, FeO, MnO)-Tonerde, Fe_2O_3-Silikate. VI. Alkali-Erdalkali, Tonerde-Bleisilikate. VII. Alkali-Erdalkali usw., Borosilikate. VIII. Halogenidgläser, Phosphatgläser usw. mit SiO_2-Gehalt. IX. SiO_2-freie anorg. Gläser (Borat-, Phosphat-, Arseniatgläser usw.). X. Organische Gläser.

... Ein Blick in das Buch genügt zu einer Charakterisierung als „konzentrierte Glas-Wissenschaft". In der Tat bietet dieses Tabellenwerk eine bedeutende Summe von für die Wissenschaft und Technik des Glases wichtigen Angaben in der für derartige Werke kürzesten Form von Tabellen und Diagrammen. Das Buch soll den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der physikalischen und chemischen Konstanten der Gläser darstellen, wie er sich aus den namentlich in den Nachkriegsjahren außerordentlich angewachsenen, in vielen Zeitschriften verstreuten Arbeiten über Glas ergibt. Danach kann man ermessen, welche Arbeit zu leisten war und außerdem, welche Hingabe diese erforderte, um ein derartiges Werk glücklich zustande zu bringen ... *„Sprechsaal für Keramik, Glas, Email"*

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Springer-Verlag in Berlin W 9. — Printed in Germany.